

DER PHYSIK UND CHEMIE.

BAND LXXV.

I. Ueber das Gesetz, nach welchem der Magnetismus und Diamagnetismus von der Temperatur abhängig ist; von Plücker.

1. Ich habe bereits in dem 5. Paragraphen meiner Abhandlung vom 1. Juni 1848 nachgewiesen, wie beide, sowohl der Magnetismus als auch der Diamagnetismus der Körper, bei zunehmender Temperatur abnehmen. In den Beobachtungen, die ich dort mitgetheilt habe, konnte die einer bestimmten magnetischen Anziehung oder diamagnetische Abstofsung entsprechende Temperatur gar nicht oder, wie im Falle des Quecksilbers, nur ungefähr angegeben werden. Seitdem bin ich, und zwar auf demjenigen Wege, der schon in der letzten Nummer der citirten Abhandlung bezeichnet worden ist, zu Maafsbestimmungen gelangt, die gestatten, durch continuirliche Curven anschaulich zu machen, wie die Intensität des Magnetismus und Diamagnetismus bei den verschiedenen Substanzen von der Temperatur abhängig ist. Die Curven für Nickel und Wismuth, die in dieser Hinsicht besonders charakteristisch sind, lassen ein allgemeines Gesetz, das sowohl für diamagnetische als für magnetische Substanzen gilt, durchblicken, und dieses Gesetz wird auch durch die Curven für Eisen, Eisenoxyd, Mangan-Oxyd-Oxydul und ein paar anderer Substanzen, die ich bisher genauer untersucht habe, unterstützt.

2. Zuerst muß ich ein paar Worte über den angewandten Apparat und die Art, wie die Versuche angestellt worden sind, vorausschieken.

Die Wage, deren ich mich bediente, war eine Körner'sche, die ich so hatte vorrichten lassen, daß sie um eine verticale Axe drehbar war. Der Wagbalken hatte die

Form eines Doppel-Kegels. Die Entfernung der Aufhängepunkte betrug 640^{mm}. In dem einen war an drei feinen, 300^{mm} langen Kupferdräthen ein messingener Ring aufgehängt, welcher die 42^{mm} im Durchmesser haltende halbkugelförmige Porzellanschale trug, die von den einander genäherten Halbankern abgezogen werden sollte. Für diese Halbanker nahm ich die größern, die, wie in den vorhergegangenen Versuchen mit ihren runden Enden einander genähert und in der festen Entfernung von 6^{mm} durch ein dazwischen gebrachtes Messingstück gehalten wurden. Die Porzellanschale berührte dieselbe, beim Aufstehen, nur in zwei Punkten des obern Randes, wodurch zugleich einer merklichen Erwärmung der Halbanker durch die Schale vorgebeugt war. Drei messingene Bügel, die an den messingenen Ring angeschraubt waren, hielten ein vertical stehendes Thermometer, dessen Kugel in die Schale hineinreichte und von dem Boden derselben nur 2^{mm} bis 3^{mm} abstand. Das Thermometer, dessen Theilung auf einem an der Glasröhre befestigten dünnen Messingstreifen bis zum Siedpunkte des Quecksilbers ging, wurde gleichzeitig mit der Schale von den Halbankern abgezogen. Damit auch Wismuth untersucht werden könnte, war noch die Thermometerkugel von einer dünnen cylindrischen Hülle umgeben, in welche, um den Zwischenraum auszufüllen, einige Tropfen eines flüssigen Amalgams gebracht wurden. Auf diese Weise war das Thermometer gegen den Druck des geschmolzenen und dann wieder erstarrenden Metalls geschützt.

Vor jeder Versuchsreihe wurde die Schale sammt dem Thermometer und angefüllt mit der zu prüfenden Substanz, entfernt von den beiden Polen, sorgfältig tarirt, und dann über die beiden Pole gebracht, wobei man, in Folge der Vorrichtung zum Drehen der Wage, sicher war, daß die Schale immer in denselben beiden Punkten des obern Randes der Halbanker aufstand. Hierauf wurde derjenige Arm des Wagbalkens, an welchem die Schale hing, so weit gehoben, daß unter dieselbe auf die Halbanker eine Wein-

geistlampe gestellt werden konnte. Nachdem auf diese Weise die angefüllte Schale erwärmt worden, wurde sie, nachdem der Magnetismus bereits im Electro-Magneten erregt worden war, auf die Halbanker herabgelassen, und das zum Abziehen nothwendige Gewicht, so wie auch gleichzeitig die durch das Thermometer angezeigte Temperatur, bestimmt. Diese Bestimmungen wurden, bis zum Erkalten der Schale fortwährend wiederholt, und während dieser Zeit blieb die Kette geschlossen. Damit bis zum ersten Abziehen der Schale nicht zu viel Zeit verloren ging, war es nothwendig das dazu erforderliche Gewicht annäherungsweise durch einen vorläufigen Versuch zu kennen, um die Wagschale am andern Arme des Wagbalkens im Voraus so belasten zu können, daß nur noch ein kleines Gewicht hinzugelegt zu werden brauchte, um das Abziehen zu bewirken. Für dieses letzte Gewicht nehme ich in der Regel ein Schiffchen von Papier und giesse in dasselbe aus einer engen Oeffnung feinen Sand. In dieser Weise kann man die Beobachtungen rasch auf einander folgen lassen, was namentlich bei der schnellen Abnahme der hohen Temperaturen unablässliche Bedingung ist.

Nach Beendigung jeder Bestimmungsreihe müssen wir, nach Entfernung der Schale von den Polen, sehen, ob und um wieviel das Gewicht der geprüften Substanz sich geändert habe; dann endlich die leere Schale tariren und ihre Anziehung durch Abziehen bestimmen.

3. Ein Hauptaugenmerk muß bei den fraglichen Intensitäts-Bestimmungen darauf gerichtet sein, daß der Magnetismus des Electro-Magneten, während der ganzen Dauer, daß die Abziehungen vorgenommen werden, durchaus constant bleibe, was mit um so mehr Schwierigkeit verbunden ist, als eine größere Anzahl von Trögen angewandt wird. Wenn wir, wie bei der Bestimmung des Magnetismus des Eisens und Nickels, nur einen einzigen Trog oder zwei Tröge nehmen, so ist, nachdem die Wirkung etwa eine Viertelstunde gedauert hat, während der folgenden Stunde der Magnetismus als vollkommen constant anzusehen. Es wurde na-

mentlich, um dies zu constatiren, die Schale mit gevulvertem Rotheisenstein gefüllt, und durch Gewichte, die später erst bestimmt wurden, von Zeit zu Zeit immer von Neuem wieder abgezogen. Der Magnetismus wurde durch den Strom eines einzigen Grove'schen Elementes, das mit frischer Salpetersäure und einer Mischung von 12 Theilen Wassers und einem Theile Schwefelsäure gefüllt war, hervorgerufen. Die Resultate der Beobachtung sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt, in der die Zeit von dem Momente des Schließens des Stromes an gerechnet ist.

Zeit der Beobachtung.			Anziehung in Grammen.
1.	2'	20"	2,145
2.	4	30	2,145
3.	8	45	2,155
4.	13	32	2,175
5.	18	24	2,210
6.	23	34	2,185
7.	28	58	2,200
8.	34	28	2,195
9.	40	7	2,200
10.	45	20	2,260
11.	50	45	2,185
12.	55	34	2,175
13.	60	25	2,185
14.	75	30	2,275
15.	88	—	2,200
16.	103	—	2,200
17.	—	—	2,150
18.	—	—	2,150

Während der ersten Viertelstunde hat die Intensität des Magnetismus zugenommen. Schließen wir hiernach die ersten vier Beobachtungen aus, und größerer Abweichungen wegen auch die 11. und 14., so gibt sich als arithmetisches Mittel aus den übrigen bis einschließlich der 16.

2,1935

wobei die Fehler sich folgendergestalt vertheilen:

+ 0,0165 — 0,0085 + 0,0065 + 0,0015 + 0,0065
 — 0,0085 — 0,0185 + 0,0085 + 0,0065 + 0,0065,

und ganz innerhalb der Fehlergrößen der Gewichts-Bestimmung liegen. Bei der Art dieser Bestimmung (durch das

Aufgießen des feinen Sandes) können leicht auch *einzelne* grössere Fehler, wie diejenigen der beiden ausgeschlossenen Beobachtungen

+ 0,0665

+ 0,0815

sich einmischen. Die 17. Gewichts-Bestimmung ist gemacht worden, nachdem der Strom unterbrochen und wieder geschlossen worden, die 18. nach einer zwiefachen Unterbrechung und Wiederschließung.

Ich werde in dem Nachstehenden nur diejenigen Resultate mittheilen, die durch mehrere unter verschiedenen Bedingungen angestellte Beobachtungen als übereinstimmend sich bewiesen haben: in dieser Uebereinstimmung erblicke ich einen indirecten Beweis für die Constanz der Kette.

4. *Eisen.* In der Absicht, durch Anwendung einer geringern Masse die Anziehung zu vermindern, wählte ich ein dünnes Eisenblech, das in seiner Mitte eine runde Oeffnung hatte, um das Thermometer durchzulassen. Ich brachte es so in die zuvor theilweise mit Sand angefüllte Porzellanschale mit dem Thermometer, dafs es, den Sand festdrückend, auf die Wände der Schale sich auflegte. Auf das Eisenblech wurde wiederum Sand geschüttet und festgedrückt, so dafs dasselbe in horizontaler Lage ziemlich in der Mitte der Schale sich befand und ganz von Sand umgeben war. Hierauf wurde das Ganze in der oben angezeigten Weise bis in die Nähe des Siedepunktes erwärmt und dann, während der Erkaltung, öfter die magnetische Anziehung bestimmt. Der Magnetismus wurde durch zwei Grove'sche Tröge erregt. Die Resultate sind in der nachstehenden Tabelle zusammengestellt.

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
330° C	968 ^r ,095
307	97 ,130
271	98 ,450
243 ,75	99 ,360
207 ,5	100 ,688
159	101 ,995
133 ,75	102 ,630

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
125	102 ^{gr.} ,865
108,75	103 ,240
92,5	103 ,430
75	103 ,720
57,5	103 ,875
45,5	104 ,050
39	104 ,125

Die Anziehung der Schale mit Sand gefüllt, aber ohne das Eisenblech, war, indem sich der Magnetismus der Schale mit dem Diamagnetismus des Sandes compensirte, so gering, daß sie ganz vernachlässigt werden kann.

Die vorstehenden Resultate lassen sich recht gut durch die Curve I, Taf. III darstellen: den einzelnen Beobachtungen entsprechen die stärker markirten Punkte.

5. *Nickel*. Das mir zu Gebote stehende Nickel war in Pulverform und nicht ganz frei von Eisen. Ich brachte es zwischen zwei runde in der Mitte durchbohrte Glimmer-Blättchen und diese an die Stelle des Eisenbleches in die Porzellanschale, rings umher von Sand umgehen. Auch hier wurden zwei Grove'sche Tröge zur Erregung des Magnetismus in Thätigkeit gesetzt. Da aber der Magnetismus des Nickels in hoher Temperatur so rasch mit der Abnahme derselben an Intensität zunimmt, so konnte das frühere Verfahren hier nicht angewandt werden, weil der Sand nicht so rasch zugegossen werden konnte, als während des Erhaltens die magnetische Anziehung zunahm. Es wurden daher bestimmte Gewichte zum Abziehen in die Wagschale gelegt und die Temperatur bestimmt, bei welcher diese anfangen durch die Anziehung des Nickels getragen zu werden. Ein vorläufiger Versuch setzte mich in den Stand, diese Gewichte schicklich zu wählen. Die neue Bestimmungsweise weicht in den Resultaten, die geringer sind, von der frühern etwas ab: sie wurde daher auch consequent für die niederen Temperaturen durchgeführt.

Erste vorläufige Versuchsreihe.

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
340° C	2 gr.
323,75	3
310	5
296,25	8
283,75	18
268,75	30
247,5	40
232,5	46

Zweite Versuchsreihe.

331°,25	2 gr.,5
315	4
305	5
296,25	8
281	18
267,5	30
250	40
233,75	46
222,5	50
198,75	55
187,5	57
172,5	59
155	61
140	63
127,5	64
117,5	65
106,25	66
93,75	67
80	68
65	69
48,75	70
32,5	71

Die Resultate dieser beiden Versuchsreihen, die unmittelbar nach einander angestellt wurden, stimmen recht gut mit einander; die der zweiten Reihe sind in Fig. II, Taf. III graphisch dargestellt.

6. *Eisenoxyd.* Dasselbe war in den Laboratorien bereitet. Ungefähr 16 Gramm desselben wurden, fein gepulvert, in die Schale gebracht und gleichmäfsig zusammengedrückt. Sechs Tröge wurden in Thätigkeit gesetzt.

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
264° C	59 ^{gr} ,420
230	62 ,665
206	64 ,785
190	65 ,825
162	67 ,875
150	68 ,935
130	70 ,215
118	70 ,985
102,5	71 ,975
90,5	72 ,755
81	73 ,250
70,5	73 ,590
61	74 ,335
46,75	74 ,985

Figur III, Taf. III giebt die entsprechende Curve.

7. *Mangan-Oxyd-Oxydul*. Ungefähr 16 Gramm desselben wurden, wie in der vorigen Nummer das Eisenoryd, dem Versuche unterworfen.

Temperatur.	Magnetische Anziehung.
175°,5 C	7 ^{gr} ,610
142,5	8 ,010
125,5	8 ,345
103,5	8 ,665
93,5	8 ,820
77,5	8 ,975
65,5	9 ,110
61	9 ,305
55	9 ,215
48,5	9 ,355
44	9 ,435
39	9 ,445
34,5	9 ,550
27	9 ,590

Figur IV, Taf. III ist die entsprechende Curve.

In dieser und der vorhergehenden Nummer ist die Anziehung der leeren von der Anziehung der gefüllten Schale abgezogen worden.

8. *Wismuth*. Der Magnetismus wurde durch zehn Tröge hervorgerufen. Da die Schale in ihrer Fassung und mit dem Thermometer nicht so stark magnetisch angezogen als das darin gebrachte Wismuth diamagnetisch abgestoßen

wurde, so befestigte ich, um die Anziehung zu verstärken, oben am Arme der Wage mit Wachs einen Eisenstab, wonach die Anziehung der leeren Schale

25^r,675

betrug und diese Anziehung änderte sich nicht durch die Erwärmung derselben. Die Schale wurde mit Wismuth gefüllt, und dieses über einer Alkohol-Lampe geschmolzen, wonach es, die Hülse des Thermometers umgebend, mit einer Oxydschicht bedeckt war. Dann wurde die Schale wiederum tarirt, das Wismuth von Neuem geschmolzen, und in rascher Aufeinanderfolge die Gewichte bestimmt, die bei der allmählichen Erkaltung zum Abziehen der Schale erforderlich waren. Während des Erstarrens des Wismuths stieg die Temperatur sehr langsam und die Anziehung nahm rasch ab. Wenn Gewichte, in schicklicher Abstufung immer kleiner genommen, in die Wagschale gelegt wurden, zog sich, nach kurzem Warten, die Porzellanschale mit dem Wismuth von selbst ab. Nach dem Versuche ergab sich keine Gewichts-Änderung des Wismuths.

Erste Versuchsreihe.

Temperatur.	Anziehung der Schale.	Diamagn. Abstoßung.
251°, 25 C.	25 ^r ,420	05 ^r ,255
250	2 ,235	0 ,440
248 ,75	2 ,030	0 ,645
246 ,25	1 ,900	0 ,775
231 ,25	1 ,785	0 ,890
191 ,25	1 ,712	0 ,963

Zweite Versuchsreihe.

311°, 56	25 ^r ,620	05 ^r ,055
255	2 ,620	0 ,055
251 ,25	2 ,300	0 ,375
250	2 ,000	0 ,675
247 ,5	1 ,875	0 ,800
242 ,5	1 ,820	0 ,855
221 ,25	1 ,735	0 ,940
176 ,25	1 ,700	0 ,975
148 ,75	1 ,680	0 ,995

Diese zweite Versuchsreihe ist durch die Curve V, Taf. III graphisch dargestellt. Die diamagnetischen Intensitäten sind als negative Ordinaten construirt. Dieselbe Versuchsreihe

stellt die Curve VI dar, indem für diese Ordinaten die Einheit zwanzigmal gröfser genommen worden ist.

Bei den vorstehenden Versuchen entfernte sich in den niedern Temperaturen die Schale von den Halbankern nur wenig, wodurch die genaue Bestimmung des Momentes des Abziehens mit Schwierigkeiten verbunden war ¹⁾. Ich stellte daher noch zwei andere Versuchsreihen an, wobei ich die Anziehung der leeren Porzellanschale dadurch auf ungefähr 16⁵⁵ brachte, dafs ich an der Scale des Thermometers einen Schieber anbrachte, der einen kleinen Eisenstab hielt. Nur ist hiermit der gröfsere Uebelstand verbunden, dafs eine Aenderung in der Kraft des Elektromagneten in der Anziehung der Schale eine Aenderung hervorbringt, die nur bei Weitem zum kleinsten Theile auf die diamagnetische Abstofsung des Wismuths kommt. Es ergaben sich indefs auch hier, namentlich in der Nähe der raschen Zunahme des Diamagnetismus, ganz dem Frühern entsprechende Curven.

9. Es ist klar, dafs für dieselbe Substanz die bezügliche Curve in demselben Verhältnisse rascher ansteigt oder herabsinkt, als die Intensität des Magnetismus oder Diamagnetismus gröfser ist, also je nachdem der Elektromagnet stärker erregt, eine gröfsere Masse der Substanz genommen und diese den beiden Halbankern näher gebracht wird. Um demnach die Curven I bis V für die verschiedenen untersuchten Substanzen unter einander vergleichen zu können, mufsten wir bei der Construction ihrer Ordinaten überall dieselbe Einheit der Anziehung zu Grunde legen. Für jede einzelne Substanz können wir für eine stärkere Anziehung die entsprechende Curve sogleich construiern, indem wir die Ordinaten der Anziehung proportional wachsen lassen. Doch bleiben hierbei allerdings noch diejenigen merkwürdigen Verhältnisse zu berücksichtigen, die ich im 4. Paragraphen meiner Abhandlung vom 1. Juni 1848 mitgetheilt habe, deren Gesetze aber nur unvollkommen festgestellt sind.

1) Vergl. hierüber § 4 der oben angeführten Abhandl. Ann. Bd. 74, S. 323.

10. Werfen wir einen Blick auf die verschiedenen Curven I bis V, so tritt uns die Curve für *Nickel* als muthmaßlicher Typus für alle übrigen entgegen. Diese Curve hat, höhern Temperaturen entsprechend, die Abscissen-Axe zur Asymptote, der sie sich in einer solchen Weise nähert, die entschieden gegen ein späteres Durchschneiden spricht, wonach in Gemäfsheit der Ansicht des Herrn Faraday, bei steigender Temperatur, an einen Uebergang von Magnetismus in Diamagnetismus nicht zu denken ist. Ob bei höheren Temperaturen gar kein Magnetismus vorhanden sey oder ob derselbe bis auf ein verschwindendes Minimum allmählig, immer langsamer, abnehme, lasse ich als eine Frage, worüber zuletzt nur aus theoretischem Gesichtspunkte entschieden werden kann, dahingestellt seyn. Bei 350° C. setzt Herr Pouillet das Verschwinden des Magnetismus des Nickels. Er ist hier mindestens 35 Mal schwächer als bei 50° . (Ich sage mindestens, weil das von mir angewandte Nickel nicht ganz eisenfrei war, wonach die Curve, wohl nur unmerklich sich ändernd, blofs zur Abscissen-Axe herabrücken wird.) Am stärksten nimmt der Magnetismus ab von 225° bis 300° . Bei etwa 275° hat die Curve einen Wendepunkt, der sie in zwei Theile theilt, von denen der untere convex, der obere concav gegen die Abscissen-Axe ist. Der obere Theil flacht sich, bei den tieferen Temperaturen, immer mehr ab: ich wage nicht zu entscheiden, ob er einen parabolischen Charakter habe, oder wiederum an einer, der Abscissen-Axe parallelen, zweiten Asymptote sich hinziehe.

Ich bin der Ansicht, dafs die Curven I und III für *Eisen* und *Eisenoxyd* einem blofsen Theile der Typus-Curve und zwar dem obern entsprechen. Für Eisen wenigstens ist dieses schon dadurch constatirt, dafs der Magnetismus desselben bei anfangender Weifsglühhitze fast verschwindet, und bei höherer Temperatur nicht wieder auftritt. Und auch für Eisenoxyd müssen wir Aehnliches annehmen, denn sonst würde die Curve III, indem sie keinen Wendepunkt hätte, etwa bei 600° die Abscissen-Axe schneiden.

Die mitgetheilte Versuchsreihe für *Mangan-Oxyd-Oxydul* — wofür ich das zu meinen frühern Versuchen angewandte nahm — erstreckt sich nur bis zu einer Temperatur von 175° C. Die entsprechende Curve scheint hier ihre concave Seite der Abscissen-Axe zuzukehren. Eine zweite Versuchsreihe, die bis in die Nähe des Siedepunktes des Quecksilbers sich ausdehnte, die ich aber nicht mitgetheilt habe, weil das angewandte Thermometer zerbrach, ohne dafs ich dessen Scale verglichen hätte, gab eine continuirliche Curve, die in den höhern Temperaturen convex gegen die Abscissen-Axe war. Welcher Temperatur der Wendepunkt entspricht, ist aber schwer genau anzugeben, weil die Curve von 50 bis 250° einer geraden Linie sich sehr annähert.

Ich habe mehrere Versuchsreihen mit *Nickel-Oxydul* (Ni) angestellt, bin aber innerhalb weiterer Temperatur-Gränzen zu einer regelmässigen, continuirlichen Curve nicht gekommen, wobei sich indess mit Sicherheit herausgestellt hat, dafs eine solche, in den höhern Temperaturen convex gegen die Abscissen-Axe ist.

11. Merkwürdig ist es, dafs die diamagnetische Curve für *Wismuth* der magnetischen für *Nickel* analog ist. Der Wendepunkt fällt hier mit dem Erstarrungspunkte für *Wismuth* zusammen. Ich bin indess geneigt, dies mehr als zufällig zu betrachten, zunächst aus dem Grunde der eben erwähnten Analogie, dann aber auch, weil ich bisher bei keinem andern Körper im Momente des Festwerdens auch nur die geringste Zunahme oder Abnahme des Diamagnetismus desselben gefunden habe. Ich kann zu den frühern Belegen (*Stearin* und *Schwefel*) nun noch einen entscheidenden hinzufügen. Ich nahm *Phosphor* und schmolz ihn unter Wasser, in derjenigen Porzellanschale, in welcher er abgezogen wurde; ich liefs eine Schicht Wasser darüber stehen und brachte, um die Gewichts-Abnahme durch Verdunstung zu vermeiden, auf die Wasserschicht eine ganz dünne Oelschicht. Ueber den Magnetpolen erstarrend, zeigte sich in der diamagnetischen Abstofsung während der Erstarrung keine Aenderung, und zwar trat diese Erstarr-

rung unter verschiedenen Umständen ein; sie war einige Mal von keiner Temperatur-Erhöhung, das andere Mal mit einer solchen im Betrage von 6° bis 7° C. begleitet.

Das von mir in meiner frühern Abhandlung bereits hervorgehobene gleichförmige Verhalten des Magnetismus und Diamagnetismus gegen die Wärme, welches auf eine gleiche Natur beider hinweist, findet sich durch die vollständigere Beobachtung der gegenwärtigen Abhandlung vollkommen bestätigt.

Bonn, den 25. Juli 1848,

II. Ueber die Anwendbarkeit der Formeln für die Intensitäten der galvanischen Ströme in einem Systeme linearer Leiter auf Systeme, die zum Theil aus nicht linearen Leitern bestehen;

von G. Kirchhoff.

(Mitgetheilt der physikalischen Gesellschaft zu Berlin am 4. Aug. 1848.)

Ohm hat aus den von ihm aufgestellten und nach ihm benannten Principien durch mathematische Betrachtungen für den Fall einer aus linearen Leitern bestehenden, unverzweigten Schließung die bekannte Formel $J = \frac{K}{R}$ abgeleitet und die entsprechenden Formeln für den Fall, daß ein Theil der Schließung aus zwei oder mehreren Zweigen besteht; in größerer Allgemeinheit habe ich später die Formeln für die Stromintensitäten in einem ganz beliebigen Systeme linearer Leiter entwickelt¹⁾. Der Fall eines Systemes, das nur aus Leitern besteht, welche als linear angesehen werden können, kommt in der Wirklichkeit selten vor, da den Ketten meistens eine Gestalt gegeben wird, die sich an die lineare nicht im Entferntesten anschließt; und fast in allen Fällen, in denen man jene Formeln angewandt

1) Annal. Bd. 64. S. 513 u. Bd. 72. S. 497.

hat, hat man sie auf Systeme angewandt, die zum Theil aus nicht linearen Leitern bestehen. Die Formeln erlauben auch auf solche Systeme eine Anwendung; dafs sie diese erlauben, ist aber bis jetzt nicht aus den Ohm'schen Principien mit Strenge und Allgemeinheit nachgewiesen¹⁾. Dieser Nachweis bildet den Hauptgegenstand der vorliegenden Abhandlung. Derselbe kann allein aus den Gleichungen hergeholt werden, welche die Ohm'schen Principien für die Strömungen liefern, die sich in einem beliebigen Systeme sich berührender Körper bilden; diese Gleichungen will ich daher zuerst im Zusammenhange herleiten, und beweisen, dafs dieselben zur vollständigen und eindeutigen Bestimmung der Strömungen ausreichen.

Ist irgend ein System von Körpern vorhanden, die sich berühren, und durch ihre Berührung galvanische Ströme erzeugen, so hat nach der Ohm'schen Vorstellung ein jeder Punkt eines jeden Körpers eine gewisse elektrische Spannung, u , die, wenn die Ströme stationär geworden sind, von der Zeit unabhängig ist. Ich denke mir in einem der Körper 2 unendlich nahe liegende Flächen gleicher Spannung; in der einen von diesen, in derjenigen, in welcher die Spannung die gröfsere ist, denke ich mir ein Element $d\omega$, von beliebiger Gestalt, und in allen Punkten der Periphe desselben Normalen errichtet; diese schneiden von der zweiten Fläche ein Element aus, welches dieselbe Gestalt als $d\omega$ hat, und ich erhalte zwischen den beiden Flächen einen unendlich kleinen Cylinder, bei welchem alle Punkte eines Querschnitts dieselbe Spannung haben, und bei dem die Spannung von Querschnitt zu Querschnitt gleichmäfsig abnimmt. Ich nenne u die Spannung in $d\omega$, N ein unbestimmtes, unendlich kleines Stück der Normale von $d\omega$, die nach der zweiten Fläche gleicher Spannung gerichtet ist; die Spannung, welche ein Querschnitt des Cylinders hat, der dem Werthe von N entspricht, ist dann $u + \frac{\partial u}{\partial N} N$ (wobei $\frac{\partial u}{\partial N}$ negativ sein wird); es fliefst also, nach

1) In Bezug hierauf s. Ohm's „galvanische Kette“ S. 127.

Ohm, durch einen jeden Querschnitt des Cylinders in der Zeiteinheit in der Richtung von N eine Elektricitätsmenge, die

$$= -k \cdot d\omega \cdot \frac{\partial u}{\partial N}$$

ist, wo k die Leitungsfähigkeit des betrachteten Körpers bezeichnet.

Ich lege durch den Cylinder eine Ebene, die seine Axe unter einem schiefen Winkel schneidet, und nenne $d\omega'$ den Theil dieser Ebene, der innerhalb des Cylinders liegt. Durch dieses Element $d\omega'$ fließt dann in der Zeiteinheit ebenfalls in der Richtung von N eine Elektricitätsmenge, die den eben angegebenen Ausdruck hat. Denken wir uns in einem beliebigen Punkte von $d\omega'$ eine Normale nach einer Seite hin errichtet, nennen ein unbestimmtes Stück derselben N' und den Winkel, den sie mit N bildet (N, N') , so haben wir:

$$d\omega = \eta \cos(N, N') d\omega'$$

wo $\eta = +1$ oder $= -1$ ist, je nachdem (N, N') ein spitzer oder ein stumpfer Winkel ist: ferner wird, da N die Normale einer Fläche gleicher Spannung ist:

$$\cos(N, N') \cdot \frac{\partial u}{\partial N} = \frac{\partial u}{\partial N'}$$

Der Ausdruck der durch $d\omega'$ fließenden Elektricitätsmenge wird daher

$$= -\eta \cdot k \cdot d\omega' \cdot \frac{\partial u}{\partial N'}$$

Diese Elektricitätsmenge fließt durch $d\omega'$ nach der Seite, nach welcher N' gerichtet ist, wenn (N, N') ein spitzer Winkel ist, und dann ist $\eta = +1$; sie fließt nach der entgegengesetzten Seite, wenn (N, N') ein stumpfer Winkel ist, und dann ist $\eta = -1$. Da wir nun, statt zu sagen, eine Elektricitätsmenge E fließe durch $d\omega'$ von der einen Seite nach der anderen, sagen können, die Elektricitätsmenge $-E$ fließe von der zweiten Seite nach der ersten, so können wir den Satz aufstellen, daß durch $d\omega'$ nach der Seite, nach welcher N' gerichtet ist, während der Zeiteinheit eine Elektricitätsmenge fließe, die

$$= -k \cdot d\omega' \cdot \frac{\partial u}{\partial N'}$$

ist.

Dieser Satz gilt offenbar für ein jedes Flächenelement, welches in dem Körper angenommen werden kann, denn für ein jedes kann ein solcher kleiner Cylinder, wie wir ihn betrachtet haben, gefunden werden.

Hieraus ist es leicht die Gleichungen abzuleiten, aus denen die stationären Strömungen in unserem Systeme zu bestimmen sind.

Denken wir uns ein beliebiges Stück von einem der Körper, so muß die gesammte Elektrizitätsmenge, die durch die Oberfläche, welche dasselbe begränzt, während einer beliebigen Zeit in dasselbe hineinströmt, $= 0$ seyn, nennen wir also $d\omega$ ein Element dieser Oberfläche, N die nach Innen gerichtete Normale von $d\omega$, so muß das Integral

$$-k \int d\omega \cdot \frac{\partial u}{\partial N}$$
 ausgedehnt über die ganze Oberfläche verschwinden.

Drücken wir die Lage eines Punktes in dem Körper durch rechtwinklige Coördinaten x, y, z aus, und betrachten also u als Funktion dieser 3 Größen, so ist bekanntlich das Integral

$$\int d\omega \frac{\partial u}{\partial N}$$
 ausgedehnt über die Oberfläche eines begränzten Raumes, $=$ dem Integrale

$$-\iiint dx dy dz \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right)$$
 ausgedehnt über diesen Raum selbst. Dieses 3fache Integral, ausgedehnt über einen beliebigen Theil unseres Körpers, muß also verschwinden; das kann offenbar nur geschehen, wenn für jeden Punkt des Körpers:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0 \dots\dots\dots (1)$$
 ist.

Wir wollen nun ein Element der Oberfläche unseres Körpers betrachten; ein Theil dieser Oberfläche ist frei, d. h. nur mit Luft in Berührung, die übrigen Theile sind Berührungsflächen unseres Körpers mit andern, zu dem Systeme gehörigen Körpern. Ist $d\omega$ ein Element des freien Thei-

Theiles der Oberfläche, so wird, wenn wir annehmen, daß in die Luft keine Elektricität entweicht, durch dasselbe keine Elektricität fließen dürfen, d. h. es muß für dasselbe:

$$\frac{\partial u}{\partial N} = 0 \quad (2)$$

seyn.

Gehört $d\omega$ der Berührungsfläche zweier Körper des Systemes an, so muß durch dasselbe eben so viel Elektricität in den einen Körper hineinströmen, als aus dem andern herausströmt; sind also u und u_1 die Spannungen in den beiden Körpern, k und k_1 die Leitungsfähigkeiten, ist ferner N die nach dem Innern des einen, N_1 die nach dem Innern des andern gerichtete Normale von $d\omega$, so muß jetzt:

$$k \frac{\partial u}{\partial N} + k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} = 0 \quad (3)$$

seyn. Für dasselbe Element muß endlich nach Ohm die Gleichung:

$$u - u_1 = U \quad (4)$$

bestehen, wo U die constante Spannungsdifferenz der sich berührenden Körper bezeichnet.

Wenden wir die Gleichung (1) und (2) auf alle Körper an, aus welchen das System besteht, die Gleichungen (3) und (4) auf alle Berührungsflächen derselben, so erhalten wir alle Bedingungen, welche sich aus den Ohmschen Principien zur Bestimmung der Strömungen ergeben. Wir wollen nun zeigen, daß durch diese Bedingungen die Strömungen vollkommen bestimmt sind.

Wir nehmen an, es gäbe 2 verschiedene Vertheilungsarten der Elektricität, welche den angegebenen Bedingungen genügen; wir bezeichnen die Spannung in einem unbestimmten Körper des Systemes für die eine Vertheilungsart durch u , für die andere durch u' , und wollen beweisen, daß dann $u - u'$ für alle Punkte desselben Körpers, und auch für alle Körper einen und denselben Werth hat. Hieraus wird dann folgen, daß die Strömungen, die in den beiden Fällen stattfinden, dieselben seyn müssen, daß es

also nur eine Art der Stromverbreitung giebt, die den angegebenen Gleichungen genügt.

Um den in Rede stehenden Beweis zu führen, stellen wir eine ähnliche Betrachtung an, als Gaußs in der Abhandlung: „Untersuchungen über die im verkehrten Verhältnisse des Quadrats der Entfernung wirkenden Anziehungs- und Abstofsungskräfte“ anstellt, um zu beweisen, daß der Werth des Potentials von Massen, die ausserhalb einer geschlossenen Oberfläche liegen, für jeden Punkt im Innern derselben eindeutig bestimmt ist, wenn er für alle Punkte in ihr gegeben ist. Wir setzen $u - u' = v$ und untersuchen den Ausdruck:

$$\sum k \iiint dx \, dy \, dz \left\{ \left(\frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} \right)^2 \right\} \dots (5)$$

bei dem die Integration über den ganzen Raum des angenommenen Körpers auszudehnen, und die Summe in Bezug auf alle Körper zu nehmen ist; von diesem Ausdrucke läßt sich zeigen, daß er den Bedingungen zufolge, denen u und u' genügen, verschwindet; da er aber eine Summe lauter positiver Glieder ist, so kann dieses nicht anders geschehen, als wenn die einzelnen Glieder verschwinden, d. h. innerhalb eines jeden Körpers müssen die Größen

$$\frac{\partial v}{\partial x}, \frac{\partial v}{\partial y}, \frac{\partial v}{\partial z}$$

verschwinden; innerhalb eines jeden Körpers muß also v constant seyn; hieraus, in Verbindung mit den Gleichungen, die sich aus (4) ergeben, folgt, daß in dem ganzen Systeme v constant ist.

Daß der Ausdruck (5) wirklich verschwinden muß, sieht man auf die folgende Weise ein: Die Größen u und u' genügen innerhalb des Körpers, auf den sie sich beziehen, der partiellen Differentialgleichung (1), also genügt auch v derselben; hieraus folgt, wie Gaußs a. a. O. gezeigt hat, daß das 3fache Integral, welches in (5) mit k multiplicirt ist:

$$= - \int d\omega \cdot v \frac{\partial v}{\partial N}$$

ist, wo $d\omega$ ein Element der Oberfläche des betrachteten

Körpers, N die nach Innen gerichtete Normale von $d\omega$ bedeutet, v sich auf den Ort von $d\omega$ bezieht, und die Integration über die ganze Oberfläche ausgedehnt werden muss. Für den freien Theil dieser Oberfläche verschwindet aber $\frac{\partial v}{\partial N}$, da für diesen $\frac{\partial u}{\partial N}$ und $\frac{\partial u'}{\partial N}$ verschwinden müssen; wir dürfen die Integration daher nur über die Theile der Oberfläche unseres Körpers ausdehnen, die dieser mit andern Körpern gemeinschaftlich hat. Dieses Umstandes wegen verwandelt sich der Ausdruck (5) in eine Summe von Integralen, die sich auf die Berührungsflächen, die in dem Systeme vorhanden sind, beziehen. In Rücksicht auf die Berührungsflächen zweier Körper, auf die sich die Gröfsen k , v , N und k_1 , v_1 , N_1 beziehen, haben wir nämlich das Integral

$$\int d\omega \left(k v \frac{\partial v}{\partial N} + k_1 v_1 \frac{\partial v_1}{\partial N_1} \right)$$

zu bilden, und dann die Summe in Bezug auf alle Berührungsflächen zu nehmen. Aus der Bedingung (4), der u und u' genügen müssen, folgt aber $v = v_1$, und aus der Bedingung (3):

$$k \frac{\partial v}{\partial N} + k_1 \frac{\partial v_1}{\partial N_1} = 0$$

Daher verschwindet der Coëfficient von $d\omega$ unter dem Integralzeichen, es verschwindet das Integral selbst, ebenso alle ähnlichen Integrale, die sich auf die anderen Berührungsflächen beziehen, und mithin auch der Ausdruck (5).

Aus den Gleichungen nun, aus denen, wie wir gezeigt haben, sich die Strömungen in einem beliebigen Systeme von Leitern eindeutig bestimmen lassen, wollen wir den Beweis für den folgenden Satz herleiten, aus dem die allgemeinere Anwendbarkeit der Formeln hervorgeht, welche für Systeme, die aus linearen Leitern bestehen, bewiesen sind.

Es sey ein System von Leitern vorhanden, welches aus 2 Theilen besteht, die durch 2 Drähte mit einander zusammenhängen; wir denken uns in jedem dieser Drähte einen

Querschnitt, und nennen die beiden Theile, in die das System durch diese beiden Querschnitte zerlegt wird, A und B ; es bestehe der Theil A aus einer einfachen Reihe verschiedener Körper, d. h. es sey von den Körpern, aus denen A gebildet ist, der erste und letzte (also diejenigen, denen jene beiden Querschnitte angehören) nur mit einem, jeder der anderen nur mit zweien der übrigen in Berührung; dann kann man, ohne die Strömung an irgend einer Stelle von B zu ändern, für A einen linearen Leiter substituiren, in dem eine elektromotorische Kraft ihren Sitz hat, die gleich ist der Summe der Spannungsdifferenzen in A , und der einen Widerstand hat, der nur abhängt von der Gestalt und Leitungsfähigkeit der Körper, aus denen A besteht. Wir nennen jene beiden Querschnitte a und b die Spannungen in ihnen u_a und u_b ; die Elektrizitätsmengen, die während der Zeiteinheit durch b von B nach A , und durch a von A nach B fließen, und die offenbar einander gleich sind, J , endlich K die Summe sämtlicher Spannungsdifferenzen in A , diese positiv gerechnet nach einer Weise, die im Folgenden klar hervortreten wird; dann läßt sich zeigen, daß

$$\frac{u_b - u_a + K}{J} \dots \dots \dots (6)$$

eine Größe ist, die nur abhängt von der Gestalt und Leitungsfähigkeit der Körper, aus denen A besteht, also unabhängig ist von den Spannungsdifferenzen in A und von der Natur und Gestalt der zu B gehörigen Körper.

Die Körper, aus denen A besteht, bezeichnen wir durch 1, 2, . . . n , so daß 1 derjenige ist, der mit dem Querschnitte a anfängt, n derjenige, der mit dem Querschnitte b endigt; die Spannungen in diesen Körpern nennen wir $u_1, u_2 \dots u_n$. Diese Größen genügen dann den Bedingungen, welche wir erhalten, indem wir die Gleichungen (1) und (2) auf die Körper 1, 2, . . . n und die Gleichungen (3) und (4) auf die Berührungsflächen (1, 2), (2, 3) . . . ($n-1, n$) anwenden; durch diese Bedingungen sind die Größen u noch nicht bestimmt, sie werden es aber — wovon man sich leicht

durch eine der oben durchgeführten analogen Betrachtung überzeugt —, wenn wir die Bedingungen hinzufügen, daß
im Querschnitte a $u_1 = u_a$
im Querschnitte b $u_n = u_b$ werde.

Wir nehmen nun an, daß die Spannungsdifferenzen in A , und daß B geändert würde; die Spannungen in A werden dann andere, jene GröÙe (6) bleibt aber, wie wir beweisen wollen, dieselbe. Wir bezeichnen die neuen Spannungen in A , durch $u_1', u_2', \dots u_n'$, die in den Querschnitten a und b durch u_a', u_b' ; die Bedingungen für die GröÙen u' erhalten wir dann aus den für die GröÙen u geltenden, wenn wir in diesen überall für uu' und für die alten Werthe der Spannungsdifferenzen die neuen setzen. Nun können wir beweisen, daß, wenn die GröÙen u bekannt sind, den Gleichungen für die GröÙen u' durch die folgende Annahme genügt wird:

$$\begin{aligned} u_1' &= \alpha u_1 + \beta_1 \\ u_2' &= \alpha u_2 + \beta_2 \\ &\dots \dots \dots \\ u_n' &= \alpha u_n + \beta_n \end{aligned}$$

wo $\alpha, \beta_1, \beta_2, \dots$ Constanten sind, die passend bestimmt werden müssen. Den aus (1), (2) und (3) abgeleiteten Gleichungen wird durch diese Annahme genügt, welches auch die Werthe der eingeführten Constanten seyn mögen; nennen wir die alten Werthe der Spannungsdifferenzen $U_{1,2}, U_{2,3}, \dots$ die neuen $U'_{1,2}, U'_{2,3}, \dots$, so erhalten wir aus (4) die folgenden Bedingungen:

	für die GröÙen u ,	für die GröÙen u'
für (1,2)	$u_1 - u_2 = U_{1,2}$	$u_1' - u_2' = U'_{1,2}$
(2,3)	$u_2 - u_3 = U_{2,3}$	$u_2' - u_3' = U'_{2,3}$
...
(n-1, n)	$u_{n-1} - u_n = U_{n-1,n}$	$u'_{n-1} - u'_n = U'_{n-1,n}$

Endlich haben wir:

für a	$u_1 = u_a$	$u_1' = u_a'$
b	$u_n = u_b$	$u_n' = u_b'$

Substituiren wir in diese Gleichungen für die GröÙen u' die für diese angenommenen Werthe und benutzen die Gleichungen für die GröÙen u , so erhalten wir die folgenden Gleichungen für $\alpha, \beta_1, \beta_2 \dots$:

$$\begin{aligned}
 \beta_1 - \beta_2 &= U'_{1,2} - \alpha U_{1,2} \\
 \beta_2 - \beta_3 &= U'_{2,3} - \alpha U_{2,3} \\
 &\dots\dots\dots \\
 \beta_{n-1} - \beta_n &= U'_{n-1,n} - \alpha U_{n-1,n} \\
 \beta_1 &= u'_a - \alpha u_a \\
 \beta_n &= u'_b - \alpha u_b
 \end{aligned}$$

Allen diesen Gleichungen kann durch eine passende Wahl der Gröfsen $\alpha, \beta_1, \beta_2 \dots$ genügt werden; durch jene Annahme der Funktionen u' erhalten wir also eine Bestimmung der Spannungen, die allen Bedingungen genügt, und da es nur eine einzige solche Bestimmung giebt, so ist sie eben diese einzige.

Aus der Form der Funktionen u' geht hervor, dafs, wie auch die Spannungsdifferenzen in A und wie B verändert werden mag, die Strömungscurven in A dieselben bleiben, und dafs die Intensität der Strömung in allen Punkten in demselben Verhältnisse wächst. Das Verhältnifs, in dem die Strömungen in unserem Falle gewachsen sind, ist $= \alpha$, so dafs, wenn wir die Stromintensität, die wir für die erste Vertheilung der Spannungen durch J bezeichneten, für die zweite durch J' bezeichnen:

$$\frac{J'}{J} = \alpha$$

ist. Berechnen wir nun α aus den für $\alpha, \beta_1, \beta_2 \dots$ gefundenen Gleichungen, indem wir die vorletzte mit -1 multipliciren, und dann alle addiren, so finden wir:

$$\alpha = \frac{U'_{1,2} + U'_{2,3} + \dots + U'_{n-1,n} + u'_b - u'_a}{U_{1,2} + U_{2,3} + \dots + U_{n-1,n} + u_b - u_a}$$

Wir haben aber:

$$U_{1,2} + U_{2,3} + \dots + U_{n-1,n} = K$$

gesetzt; machen wir entsprechend

$$U'_{1,2} + U'_{2,3} + \dots + U'_{n-1,n} = K'$$

so ist:

$$\alpha = \frac{K' + u'_b - u'_a}{K + u_b - u_a}$$

also

$$\frac{K' + u'_b - u'_a}{J'} = \frac{K + u_b - u_a}{J}$$

Wir sehen also, dafs die Gröfse (6) dieselbe bleibt, wenn B und die Spannungsdifferenzen in A geändert

werden; sie kann also nur von Gestalt und Leitungsfähigkeit der Körper in A abhängen. Ist A ein linearer Leiter, so ist sie sein Widerstand; wir belegen sie auch in dem allgemeineren, von uns betrachteten, Falle mit diesem Namen, und bezeichnen sie durch R . Man sieht leicht ein, daß R positiv seyn muß; denn nehmen wir an, daß sämtliche Spannungsdifferenzen in $A = 0$ wären, so ist klar, daß $u_b - u_a$ und J gleichzeitig positiv oder negativ seyn werden. Diese Bemerkung werden wir später gebrauchen.

Nun wollen wir zeigen, daß die Strömungen in B vollkommen bestimmt sind, wenn von A nur K und R gegeben ist; hieraus folgt dann, daß wir, ohne die Strömungen in B zu ändern, für A einen andern Leiter substituiren können, der den über A gemachten Voraussetzungen genügt, in dem die elektromotorische Kraft K ihren Sitz hat, und dessen Widerstand $= R$ ist. Wir können für A also auch einen linearen Leiter, bei dem diese Bedingungen erfüllt sind, substituiren.

Sind K und R gegeben, so kommt zu den Bedingungen, die sich zur Bestimmung der Spannungen in B aus den Gleichungen (1), (2), (3), (4) ergeben, wenn diese auf alle Körper und alle Berührungsflächen in B angewandt werden, noch die Bedingung

$$u_b - u_a = J.R - K. \quad \dots \dots \dots (7)$$

Wir nehmen an, daß allen diesen Bedingungen durch zwei Vertheilungsarten der Elektrizität genügt werde, und bezeichnen die Spannung bei der einen durch u , bei der andern durch u' ; dann läßt sich wiederum zeigen, daß $u - u'$ in dem ganzen Systeme constant seyn muß, woraus dann die Bestimmtheit der Strömungen folgt. Betrachten wir den Ausdruck (5), bei dem wir die Summe über alle Körper ausgedehnt denken, die zu B gehören, so können wir von diesem auch hier beweisen, daß er verschwindet; durch dieselbe Transformation, die wir oben angewandt haben, verwandelt sich derselbe in eine Summe von Integralen, die über die Berührungsflächen in B auszudehnen sind, und

zweier Integrale, die sich auf die Querschnitte a und b beziehen; jene Integrale sind hier, wie oben, $= 0$, die Summe dieser ist:

$$= (J - J') [u_a - u'_a - (u_b - u'_b)]$$

oder wegen der Bedingung (7):

$$= - (J - J')^2 R$$

Aus der ursprünglichen Gestalt des Ausdrucks (5) ist ersichtlich, daß derselbe nie negativ seyn kann, aus der eben abgeleiteten folgt, da R positiv ist, daß er nicht positiv seyn kann; er muß also verschwinden.

Hiermit haben wir die Richtigkeit des S. 195 u. 196 ausgesprochenen Satzes bewiesen; es ist von selbst klar, wie aus diesem die Gültigkeit der für Systeme linearer Leiter abgeleiteten Formeln für solche Fälle folgt, wie sie am häufigsten bei Versuchen vorkommen.

Ich erlaube mir einige Bemerkungen hier anzuknüpfen, die mit den angestellten Betrachtungen in nahem Zusammenhange stehen.

Die Gleichungen (1), (2), (3), (4), aus denen die Spannungen in einem beliebigen Systeme von Leitern zu bestimmen sind, können in eine Bedingung zusammengefaßt werden, der zufolge eine gewisse, von den Spannungen abhängige GröÙe den kleinsten Werth erhalten muß, den sie bei den gegebenen Spannungsdifferenzen der Körper annehmen kann. Nimmt man das Joule'sche Gesetz für die Wärmewirkung eines galvanischen Stromes in einem Leiterelemente als richtig an, so ist jene GröÙe der Ausdruck der gesammten, während einer gewissen Zeit von den Strömen in dem Systeme erregten Wärmemenge. Diese Bemerkung ist es, welche ich zuerst beweisen will.

Die Wärmemenge, die in einem Drahtelemente von einem Strome, der dasselbe durchfließt, während einer gewissen Zeit erregt wird, ist nach Joule gleich dem Produkte aus dem Widerstande des Elementes in das Quadrat der Intensität des Stromes. Um hiernach die in einem Körper von beliebiger Gestalt erregte Wärmemenge zu berechnen,

betrachte ich ein cylinderförmiges Element in demselben, dessen Axe die Richtung des Stromes an diesem Orte hat. Die in diesem Elemente erregte Wärmemenge wird ebenfalls gleich dem Produkte aus dem Widerstande desselben in das Quadrat der Intensität seines Stromes seyn; ist die Länge des Elementes ds , sein Querschnitt $d\omega$, so ist der Widerstand $= \frac{ds}{k d\omega}$ und die Intensität $= -k d\omega \frac{\partial u}{\partial s}$; die

in dem betrachteten Elemente erregte Wärmemenge ist also:

$$= k \cdot d\omega \cdot ds \cdot \left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)^2$$

Berücksichtigt man nun, dafs:

$$\left(\frac{\partial u}{\partial s} \right)^2 = \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2$$

und dafs $d\omega ds$ das Volumen des betrachteten Elementes ist, so findet man für die in dem ganzen Körper erregte Wärmemenge den Ausdruck:

$$k \iiint dx dy dz \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \right)$$

wo die Integration über den von dem Körper eingenommenen Raum auszudehnen ist. Nehmen wir die Summe in Bezug auf alle Körper des Systemes, so erhalten wir die gesammte Wärmemenge:

$$W = \sum k \iiint dx dy dz \left(\left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} \right)^2 \right). \quad (8)$$

Wir suchen nun die Bedingungen dafür, dafs W ein Minimum werde, während die Spannungsdifferenzen der sich berührenden Körper fest bleiben. Wir erhalten diese Bedingungen durch die Gleichung

$$\delta W = 0$$

d. h. dadurch, dafs wir die Gröfsen u um unendlich kleine Funktionen ε vermehren, von dem Werthe, den dadurch W erhält, denjenigen, den es früher hatte, abziehen, nur die unendlich kleinen Gröfsen erster Ordnung berücksichtigen, und das Resultat $= 0$ setzen. Die Gröfsen ε sind hierbei ganz beliebig bis auf die eine Bedingung, dafs, wenn ε und ε_1 sich auf zwei Körper beziehen, die sich berühren, für

jeden Punkt der Berührungsfläche derselben $\varepsilon - \varepsilon_1 = 0$ ist.
Wir erhalten:

$$\delta W = 2 \sum k \iiint dx dy dz \left(\frac{\partial u}{\partial x} \frac{\partial \varepsilon}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} \frac{\partial \varepsilon}{\partial y} + \frac{\partial u}{\partial z} \frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right)$$

oder, mit Hülfe einer bekannten Transformation:

$$= -2 \sum k \left\{ \int \varepsilon d\omega \frac{\partial u}{\partial N} + \iiint \varepsilon dx dy dz \left(\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} \right) \right\}$$

In dem, dem Scheine nach, einfachen Integrale bedeutet $d\omega$ ein Element der Oberfläche des betrachteten Körpers, N die nach Innen gerichtete Normale dieses Elementes, ε bezieht sich auf den Ort von $d\omega$, und die Integration ist über die ganze Oberfläche des Körpers auszudehnen.

Da im Innern eines jeden Körpers ε ganz beliebig ist, so kann die Gleichung $\delta W = 0$ nur bestehen, wenn im Innern eines jeden Körpers:

$$\frac{\partial^2 u}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 u}{\partial z^2} = 0$$

ist. Auch für jeden Punkt der freien Oberfläche eines jeden der Körper ist ε ganz beliebig; es muß daher für einen jeden solchen Punkt:

$$\frac{\partial u}{\partial N} = 0$$

seyn. Hiernach verwandelt sich δW in eine Summe von Integralen, die in Bezug auf die einzelnen Berührungsflächen des Systemes zu nehmen sind; berücksichtigen wir die Bedingung, der die Größen ε unterworfen seyn sollten, so wird:

$$\delta W = \sum \int \varepsilon d\omega \left(k \frac{\partial u}{\partial N} + k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} \right)$$

wo $d\omega$ ein Element einer Berührungsfläche bezeichnet, k , u , N sich auf den einen, k_1 , u_1 , N_1 sich auf den andern der beiden Körper beziehen, welche dieselbe bilden, ε ganz beliebig ist, die Integration über die ganze Berührungsfläche, die Summation über alle Berührungsflächen ausgedehnt werden soll. Die Gleichung $\delta W = 0$ erfordert daher, daß für jeden Punkt der Berührungsfläche zweier Körper

$$k \frac{\partial u}{\partial N} + k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} = 0$$

ist. Fügen wir zu den erhaltenen Bedingungen noch diejenige hinzu, welche wir von vorn herein festgesetzt haben, und die durch die Gleichung

$$u - u_1 = U$$

ausgesprochen wird, so haben wir also dieselben Bestimmungen, welche sich unmittelbar aus den Ohm'schen Principien ergaben.

Es ist noch zu beweisen übrig, daß W wirklich ein Minimum wird, wenn δW verschwindet; es ist dieses der Fall, da die zweite Variation, $\delta^2 W$, stets positiv ist; es ist nämlich:

$$\delta^2 W = \sum k \iiint dx dy dz \left(\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial y} \right)^2 + \left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial z} \right)^2 \right)$$

Der für W gefundene Ausdruck hat eine, in die Augen fallende, Aehnlichkeit mit dem oben gebrauchten Ausdrucke (5); dieselbe Transformation, die wir dort benutzten, werden wir auch hier anwenden können. Durch diese reducirt sich W auf eine Summe von Integralen, die sich auf die Berührungsflächen, die in dem Systeme vorkommen, beziehen; es wird:

$$W = - \sum \int d\omega \left(u k \frac{\partial u}{\partial N} + u_1 k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} \right)$$

Nun war aber

$$k \frac{\partial u}{\partial N} + k_1 \frac{\partial u_1}{\partial N_1} = 0$$

und

$$u - u_1 = U$$

daher wird

$$W = - \sum U \int d\omega k \frac{\partial u}{\partial N}$$

oder, wenn wir die Elektrizitätsmenge, die in der Zeiteinheit durch die betrachtete Berührungsfläche aus dem Körper, auf den sich u_1 bezieht, nach dem, auf welchen sich u bezieht, fließt, durch i bezeichnen:

$$W = \sum U i$$

Die gesammte in dem Systeme erregte Wärmemenge ist also gleich der Summe der sämtlichen Spannungsdiffe-

renzen, eine jede multiplicirt mit der Elektricitätsmenge, die während der Zeiteinheit durch die entsprechende Berührungsfläche in der bezeichneten Richtung fließt.

Die Wärmemenge, die in einem Theile des Systemes erregt wird, erhalten wir, wenn wir in dem Ausdrucke (8) die Integrationen nur über diesen Theil ausdehnen; auch für diesen Fall läßt sich die eben benutzte Transformation anwenden, und wir erhalten durch sie für die in einem Theile des Systemes erregte Wärmemenge einen Ausdruck, welcher

1) aus der Summe der Elektricitätsmengen besteht, welche während der Zeiteinheit durch die Berührungsflächen strömen, so weit diese innerhalb des betrachteten Theiles liegen, eine jede Elektricitätsmenge multiplicirt mit der entsprechenden Spannungsdifferenz, und in der Weise als positiv oder negativ gerechnet, wie es oben angegeben ist; und 2) der Summe der Elektricitätsmengen, welche während der Zeiteinheit durch die einzelnen Elemente der Flächen, durch welche der betrachtete Theil des Systemes von dem übrigen geschieden wird, in den betrachteten Theil hineinströmen, eine jede Elektricitätsmenge multiplicirt mit der Spannung des entsprechenden Elementes.

Wir wollen uns ein System denken, wie es oben S. 195 u. 196 angegeben worden ist, und wollen die Wärmemenge berechnen, die in dem Theile A entwickelt wird. Wir behalten hierbei die Bezeichnungen, die dort eingeführt worden sind, bei. Die Elektricitätsmengen, die während der Zeiteinheit durch die einzelnen Berührungsflächen fließen, sind hier offenbar alle einander gleich, und $= J$; hieraus ergibt sich die in A erregte Wärmemenge

$$\begin{aligned} &= K.J + u_b J - u_a J \\ &= (u_b - u_a + K) J \\ &= J^2 R. \end{aligned}$$

Hierdurch ist der Satz, der für lineare Leiter durch das Joule'sche Gesetz unmittelbar ausgesprochen ist, auch für Leiter der Art, wie A , nach der Ohm'schen Theorie bewiesen.

Schließlich will ich noch bemerken, daß aus dem allgemeinen Satze, den ich hier bewiesen habe, nach dem der Ausdruck der gesammten in einem beliebigen Systeme von Leitern erregten Wärmemenge ein Minimum wird, wenn man die Spannungsdifferenzen der sich berührenden Körper als gegeben betrachtet, — daß aus diesem Satze, wenn man ihn auf ein System linearer Leiter anwendet, die Gleichungen für die Intensitäten der diese durchfließenden Ströme sich ergeben, welche ich (Ann. Bd. 64, S. 514) abgeleitet habe. Besteht das System aus n Drähten, deren Widerstände $\omega_1, \omega_2 \dots \omega_n$ sind, und deren Ströme die Intensitäten $J_1, J_2 \dots J_n$ haben, so ist der Ausdruck der gesammten Wärmemenge:

$$W = \omega_1 J_1^2 + \omega_2 J_2^2 + \dots + \omega_n J_n^2$$

Stellen wir die Bedingungen dafür auf, daß die Spannungsdifferenzen in den Berührungspunkten je zweier sich berührender Drähte gleich den gegebenen seyen, so erhalten wir, wie ich a. a. O. gezeigt habe, Gleichungen, welche aussagen, daß immer, wenn die Drähte 1, 2, ... r eine geschlossene Figur bilden,

$$\omega_1 J_1 + \omega_2 J_2 + \dots + \omega_r J_r = 0$$

gleich der Summe aller Spannungsdifferenzen ist, die sich auf dem Wege 1, 2, ... r befinden. Stellt man die Bedingungen dafür auf, daß jener Ausdruck W ein Minimum werde, während diese Gleichungen bestehen, so findet man mit leichter Mühe die übrigen der Gleichungen, welche ich dort gegeben habe, nämlich die Gleichungen, welche aussagen, daß immer, wenn die Drähte 1, 2, ... p in einem Punkte zusammenstoßen:

$$J_1 + J_2 + \dots + J_p = 0$$

ist.

III. Ueber die Benutzung der Ausdehnung der Drähte durch elektrische Ströme zur Messung der letztern; von W. Hankel.

Da gespannte Metalldrähte, wenn sie von elektrischen Strömen durchflossen werden, eine Ausdehnung erleiden, und zwar nicht nur in Folge der eingetretenen Erwärmung, sondern auch, wie Wertheim (Pogg. Ann. Erg. Bd. 2. S. 114) gefunden hat, in Folge einer Verringerung ihrer Elasticität, so versuchte ich es, auf diese Ausdehnung ein Instrument zu gründen, welches eine genaue Messung der elektrischen Ströme gestattete. Ich wurde schon vor längerer Zeit zu dieser Idee geführt durch das Bedürfnis, ein Instrument zu besitzen, das sich auch zur genauen Messung solcher Ströme eignet, welche in jedem Augenblicke eine Aenderung in ihrer Richtung erleiden.

Ich erlaube mir, diejenige Einrichtung, welche in jeder Beziehung meinen Erwartungen entsprochen hat, im Folgenden kurz zu beschreiben und einige Versuche zur Nachweisung der Genauigkeit der Angaben mitzutheilen.

AB (Fig. 7, Taf. III.) ist ein kleiner Wagebalken, der mit seiner stählernen gut geschliffenen Schneide auf der Unterlage *C* ruht und bei *D* und *E*, in gleicher Entfernung von *C*, noch zwei andere aufwärts gerichtete ähnliche Schneiden zum Ueberhängen der beiden Bügel *DG* und *EH* besitzt. Diese Bügel greifen, wie bei einer gewöhnlichen Wage, auf beiden Seiten über die aus dem Balken horizontal hervorstehenden Schneiden. Der Wagebalken trägt ferner bei *F* einen von Oertling geschliffenen vollkommenen Planspiegel, der senkrecht gegen den Balken gestellt ist, und besitzt bei *B* eine Spitze, welche, wie der Zeiger einer Wage, sich vor dem von dem Stäbchen *RZ* getragenen Elfenbeinstreifen *QbZ* auf- und abwärts bewegen kann. Steht die Spitze *B* dem auf dem Elfenbeinstreifen gezogenen Striche *b* gegenüber, so ist dies ein Zeichen, daß der Wagebalken

nahe horizontal, also der Spiegel bei F vertikal steht. Die vorspringenden Messingtheile Q und Z dienen, um den Wagebalken vor dem Umschlagen zu schützen, wenn durch irgend einen Zufall eine Zerreiſung der nachher zu erwähnenden Drähte eintreten sollte; zugleich gewähren sie bei der Aufstellung des Apparates Bequemlichkeit. Das auf dem schraubenförmigen Theile BB' des Wagebalkens befindliche Gewicht P' dient, um das Gewicht des Spiegels auszugleichen, und das auf einer Schraube bewegliche Gewicht P'' erlaubt den Schwerpunkt des Balkens dem Punkte C möglichst nahe zu bringen.

An den Bügel DG wird mittelst eines Drahtes GP das Gewicht P gehängt, welches den mit dem andern Bügel EH verbundenen Draht MN zu spannen bestimmt ist. Die Drähte GP und MN gehen durch zwei Oeffnungen W und X im Fusse des Instrumentes hindurch. Die Befestigung des Drahtes MN bei H geschieht so, daß derselbe mittelst einer kleinen Druckschraube in der Hülse J festgehalten wird; diese Hülse J wird dann mit einem Ohr an den Bügel EH bei H angehängt. Der durch die Oeffnung X hinabgehende Draht wird weiter unten in einer Oeffnung J' der Schraube O durch eine kleine Druckschraube festgehalten. Die in dem Stabe UT befindliche Schraube O läßt sich durch die Umdrehung der Schraubenmutter S sehr fein auf- und abwärts bewegen, ohne daß sie sich dabei drehet. Ist der Draht MN bei J und J' eingeklemmt, und durch das Gewicht P gespannt, so läßt es sich, wenn man die Länge des Drahtes vor dem Einspannen einigermaßen nach der Entfernung der beiden Punkte J und J' abgemessen hat, durch die Umdrehung der Schraube S leicht dahin bringen, daß die Spitze B der Marke b gerade gegenüber steht.

An das obere Ende des Drahtes M ist ein Kupferdraht K angelöthet, und so gebogen, daß er mit seinem amalgamirten Ende in ein kleines auf dem Fusse $W'R$ stehendes mit Quecksilber angefülltes Gefäß L eintaucht. An dem untern Ende des ausgespannten Drahtes N ist gleichfalls ein Kupferdraht K' angelöthet. Beide Drähte K und K' die-

nen, um den elektrischen Strom durch den Draht MN zu führen; das Quecksilbernäpfchen L wird mit den einen und der Draht K' mit den andern Polen einer Batterie in Verbindung gesetzt. Durch den elektrischen Strom verlängert sich dann der Draht MN , und das Gewicht P zieht die linke Seite des Spiegel nieder. Der Draht K hebt sich dabei ein wenig, bleibt aber immer noch mit dem Quecksilber in Berührung, weil die Bewegungen des Wagebalkens nur sehr gering sind. Um nun diese Aenderungen in der Stellung des Wagebalkens mit Genauigkeit zu messen, ist der Spiegel F angebracht, der ebenso wie bei dem Magnetometer dient, um eine in größerer Entfernung vertikal gestellte Scale AK (Fig. 8, Taf. III) mittelst des Fernrohrs LA zu beobachten. Mittelst der Schraube S stellt man vor dem Anfange der Versuche den Wagebalken so, daß der mit der Axe des Fernrohrs in einer Höhe liegende Theilstrich A (Fig. 8) gerade auf dem horizontalen Faden des Fernrohrs erscheint.

Die ganze in Fig. 7 in halber Gröfse abgebildete Vorrichtung habe ich einfach an der hölzernen Bekleidung einer Thür $A'B'$ befestigt. Der messingene Fuß $W'R$ des obern Theiles ist mit vier Schrauben auf dem Holzstücke $V'R'R''$ und dieses wieder durch zwei starke Schrauben S, S' an der erwähnten hölzernen Bekleidung der Thür befestigt. Auf ähnliche Weise ist auch der untere Theil $OSTU$ mittelst seines Fußes YU' durch vier Schrauben mit dem Holzstück $Y'Z'Z''$, und dadurch mittelst der beiden Schrauben S''', S'''' mit der hölzernen Bekleidung der Thür verbunden. Man wählt den Ort des untern Theiles so, daß die Schraube O sich vertikal unter dem Punkte E befindet und der ausgespannte Draht MN senkrecht gegen den Hebelarm CE wirkt.

Bei den ersten Versuchen, welche ich mit diesem Instrumente anstellte, wehte ein sehr heftiger Wind, der auch durch die Spalten der Thür hindurchdrang und in dem in der Nähe befindlichen Drahte Temperaturveränderungen erzeugt, die wenn gleich unbedeutend, sich doch bei der

der Beobachtung der Scale im Fernrohre noch bemerklich machten. Vergrößert wurden übrigens damals diese Veränderungen durch die starke Ungleichheit zwischen der Temperatur der äußern Luft und der Luft in dem Zimmer; jene war nämlich weit unter dem Gefrierpunkt des Wassers, während die letztere künstlich durch die Heizung des Zimmers erhöht war. Um nun auch unter solchen Verhältnissen gute Beobachtungen machen zu können, umgab ich den Draht *MN* mit einer pappenen Auszugsröhre (von ungefähr 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll Weite) eines alten langen Fernrohrs, das mir gerade zur Hand lag. Die untere Oeffnung des Rohres verstopfte ich neben dem Drahte lose durch ein wenig lockere Baumwolle. Das pappene Rohr reicht von *N* bis unter das Holzstück *VR'R'*. Auf diese Weise konnte die Bewegung und Stellung des Drahtes ohne Hinderniß geschehen, und die vorher bemerkten Schwankungen des Wagebalkens in Folge augenblicklicher Temperaturwechsel hörten gänzlich auf. Ich habe auch später diese Bedeckung des Drahtes gelassen, da sie keine weitere Unbequemlichkeit erzeugte; in einem nicht geheizten, gegen Zugwind gut schützten Zimmer wird eine solche Umhüllung des Drahtes nicht nöthig seyn.

Da Neusilber unter den in Drahtform vorhandenen Metallen dem elektrischen Strom den größten Widerstand entgegensetzt, so spannte ich zunächst einen Neusilberdraht *MN* zwischen den beiden Schrauben *J* und *J'* aus. Der dünnste Neusilberdraht, den ich besaß, hatte einen Durchmesser von $0,4575^{\text{mm}}$, und wurde, da er durch frühere anderweitige Versuche etwas verbogen war, zuvor durch eine Vorrichtung, wie sie die Nadler zur Geradrichtung ihrer Drähte gebrauchen, hindurchgezogen. Die Länge des ausgespannten Drahtes betrug 1611^{mm} , und das spannende Gewicht 564^{grm} .

Um den Beweis zu führen, daß das eben beschriebene Instrument zur genauen Messung elektrischer Ströme in der That brauchbar ist, theile ich hier die zuletzt mit demselben gemachte Versuchsreihe ausführlich mit. Es wurde dabei der Strom zweier Grove'schen Platinelemente durch

den Neusilberdraht *MN* geleitet; der Strom hatte aber ausser diesem Neusilberdraht noch andere Drähte zu durchlaufen. Vor dem Eintritt des Stromes in den Neusilberdraht war aber auf einem aus Kupfer bestehenden Theile eines der Zuleitungsdrähte eine Nebenschließung angebracht, die einen Theil des Stroms zu einer nach der von Poggen-dorff angegebenen Einrichtung construirten Sinusboussole leitete, um hier einen Ausschlag der Magnetnadel zu bewirken. Es wurden dann die Ausschläge des Wagebalkens *AB* auf der Scale *AK* (Fig. 8) mittelst des Fernrohrs und die Stellung der Sinusboussole entweder bei Gegenwart zweier Beobachter gleichzeitig oder bald nach einander (wenn ich allein die Versuche anstellte) abgelesen. Vor und nach jedem einzelnen Versuche wurde genau der Stand, wie er ohne elektrischen Strom war, sowohl der Magnetnadel als auch des Wagebalkens beobachtet. In der gleichfolgenden Mittheilung wechseln also stets Angaben der Ausschläge bei vorhandenem elektrischen Strome mit Angaben der ursprünglichen Ruhelagen ohne Strom ab. In denselben wurden beide Instrumente von mir allein beobachtet, und auch alle sonstigen Veränderungen von mir allein besorgt. Es konnten deshalb die Versuche nicht schneller auf einander folgen, als es die bemerkte Zeit angiebt, zumal da ich bei der Beobachtung des Standes des Wagebalkens eine günstige Zeit abwarten mußte. Durch die Erschütterungen, welche das ganze ziemlich leicht gebaute Haus durch das Gehen eines Menschen selbst in entfernteren Zimmern erlitt, gerieth nämlich auch der Spiegel in kleine Schwankungen; es gab aber meistens innerhalb einiger Minuten doch mehrere Sekunden, in welchen derselbe, wenn nicht ganz, doch ziemlich ruhig stand; vorbeifahrende Wagen setzten die Nadel der Sinusboussole und den Spiegel in heftige Schwankungen. Des Abends nach 10 Uhr war der Spiegel vollkommen ruhig; ich versuchte deshalb einmal um diese Zeit eine Beobachtungsreihe auszuführen, erhielt jedoch auch diesmal, freilich aus einem ganz andern Grunde, kein Resultat. Es war nämlich der Stand der Magnetnadel der Sinusboussole fortwährend so veränderlich,

dafs sie ihre Stellung (ohne Strom) in kurzer Zeit um mehr als 7 Minuten änderte, wahrscheinlich in Folge eines Nordlichtes, denn die ganze Erscheinung war genau dieselbe, nur schwächer als diejenige am 17. December, wo ich ebenfalls am Abend von 6 Uhr an Messungen mit der Sinusboussole machte und auf das Daseyn eines Nordlichtes zuerst durch die starken Aenderungen des Standes der Magnetenadel aufmerksam wurde. Ich zog es also vor, die Messungen doch am Tage und lieber in etwas längeren Zwischenzeiten auszuführen, was um so eher anging, da die Kette, wie man sieht, ziemlich constant war. Um dieser constanten Wirkung sicher zu seyn, wurden auch zwei Elemente angewendet; zur Schwächung ihrer Kraft bedurfte es aber auch eines gröfseren Widerstandes.

Die erste der folgenden horizontalen Reihen enthält also die ursprüngliche Stellung beider Vorrichtungen ohne Strom, die zweite die Stellung mit Strom, die dritte wieder ohne Strom u. s. f.

Beobachtungen der Sinusboussole.	Beobachtungen der Scale im Spiegel.	Zeit.
359° 8'	192,2	2 ^h 56'
345 40	548,5	3 0
359 8	192,5	3 4 ¹
345 41	549,0	3 9
359 9	193,0	3 15
348 13	436,3	3 19
359 9	193,3	3 23
348 16	435,0	3 27
359 11	193,4	3 31
351 15	324,7	3 36
359 12	193,2	3 40
351 17	324,0	3 44
359 11	193,2	3 48
353 29	263,0	3 53
359 11	193,2	3 57
353 30	262,5	4 1
359 12	193,2	4 6
355 36	221,5	4 10
359 12	192,7	4 14
355 36	221,2	4 18
359 13	192,5	4 22
		14 *

Aus vorstehenden Versuchsreihen ergeben sich die einander entsprechenden beobachteten Werthe der Ausschläge beider Instrumente durch den Strom mittelst Subtraction des arithmetischen Mittels aus je zwei auf einander folgenden beobachteten Werthen ohne Strom von dem beobachteten Werthe bei vorhandenem Strome. Man erhält als entsprechende Ausschläge:

Winkel, um welche die Sinusboussole gedreht wurde.	Scalenteile, um welche der Wägebalken seine Lage änderte.
13° 28'	356,2
13° 27½'	356,2
10° 56'	243,2
10° 54'	242,7
7° 56½'	131,4
7° 54½'	130,8
5° 42'	69,8
5° 41½'	69,3
3° 36'	28,6
3° 36½'	28,6

Da je zwei Beobachtungen nahe gleich sind, so kann man aus ihnen wohl das arithmetische Mittel ohne erheblichen Fehler nehmen, und erhält also die folgenden fünf zusammengehörigen Werthe:

Winkel, um welche die Sinusboussole gedreht wurde.	Scalenteile, um welche der Wägebalken seine Lage änderte.
13° 27½'	356,2
10° 55'	242,9
7° 55½'	131,1
5° 41½'	69,5
3° 36½'	28,6

Die Vergleichung der vorstehenden Werthe mit einander hat keine Schwierigkeit. Es sey Fig. 8, Taf. III *DN* der ausgespannte Neusilberdraht, durch welchen der elektrische Strom hindurchgeht; in Folge des letztern möge er sich verlängern zu *ND'*. Bei der Länge des Drahtes (sie betrug 1611^{mm}) kann man dann ohne Fehler *MD'* für die Verlängerung desselben ansehen. Es sey ferner *C* der Drehpunkt des Wägebalkens *BD*, und *E* und *D* die Verbindungs-

dungspunkte desselben mit dem Gewichte P und dem Drahte $EC = CD = c$. Wird der Winkel DCD' , um welchen sich der Wagebalken durch die Verlängerung $D'M$ des Drahtes bewegt, $= \varphi$ gesetzt, so ist diese Verlängerung $MD' = CD' \sin \varphi = CD \sin \varphi = c \sin \varphi$. Diese Verlängerungen dienen nun als Maafs für den elektrischen Strom, welcher sie erzeugt, und es ist die Aufgabe, sie mit Genauigkeit zu messen.

Befände sich der Spiegel F in der Drehungsaxe C des Wagebalkens anstatt in F , so würde bei der Drehung des Wagebalkens um den Winkel φ der Punkt H' in dem Fernrohre erscheinen, d. h. derjenige Punkt, für welchen der Winkel $G'CH' =$ dem Winkel ACG' wäre; denn die Richtung des Wagebalkens $B''D'$ steht senkrecht auf der Spiegelfläche, und ihre Verlängerung $B''G'$ würde folglich das Einfallslloth darstellen. Da aber der Spiegel sich um $CB = b$ von der Axe C entfernt befindet, so erscheint bei dem Ausschlage des Wagebalkens um den Winkel φ nicht der Punkt H' , sondern der Punkt H im Fernrohr, der so gelegen ist, daß die Linie GB , welche parallel mit $G'C$ gezogen ist, das Einfallslloth für die Strahlen HB' und AB' bildet, oder daß der Winkel $AB'G = GB'H$ ist. Die Ausschläge des Instrumentes werden also durch die excentrische Aufstellung des Spiegels verkleinert, und man muß, um aus dem beobachteten Scalentheile H denjenigen H' , wie er ohne die Excentricität des Spiegels beobachtet worden wäre, zu berechnen, zu der Länge AH noch noch die Länge HH' hinzufügen. Da die Linie HB' parallel ist mit $H'C$,

so verhält sich $HH' : B'C = AH : AB'$; oder $HH' : \frac{b}{\cos \varphi} = AH : a - \frac{b}{\cos \varphi}$, wenn a die Entfernung AC der Scale

von der Drehaxe C bezeichnet. $B'C$ ergibt sich aus dem Dreiecke $B'B''C$ als $\frac{b}{\cos \varphi}$. Es ist also $HH' = \frac{AH \cdot b}{\cos \varphi \left\{ a - \frac{b}{\cos \varphi} \right\}}$

Da nun in vorstehenden Versuchen der Winkel φ sehr klein, und die ganze Correction überhaupt wegen der Gröfse

von a im Verhältniß zu b nur unbedeutend ist, so wird man $\cos \varphi = 1$ setzen können, und erhält dann $HH' = \frac{AH \cdot b}{a - b}$. Die Scale AK war eine solche, wie sie zu den

Magnetometerbeobachtungen gebraucht werden, also in Millimeter getheilt. Der Abstand der Scale von der Drehaxe des Spiegels, also AC oder a war $= 4325,6$ Millimeter, und der Abstand des Spiegels von Drehaxe BC oder b betrug $21,2$ Millimeter. $\frac{b}{a - b}$ ist also $0,0049$ oder kürzer

$0,005$. Mit dieser Zahl muß die Anzahl der beobachteten Scalentheile multiplicirt und das so erhaltene Product zu der Anzahl der beobachteten Scalentheile addirt werden, um den Werth von AH' zu erhalten; $AH' = AH + \frac{AH \cdot b}{a - b}$

oder $AH' = AH \left\{ 1 + \frac{b}{a - b} \right\}$ oder $= \frac{AH \cdot a}{a - b}$. Die Correctionen betragen demnach für $356,2$ Scalentheile $1,8$ Scalentheil; für $242,9$ Scth. $1,2$ Scth.; für $131,1$ Scth. $0,6$ Scth.; für $69,5$ Scth. $0,3$ Scth.; für $28,6$ Scth. $0,1$ Scth.

Die auf diese Weise corrigirten Werthe von AH' sind aber nicht die Tangenten von φ , sondern die Tangenten von 2φ ; es müßten deshalb aus den Tangenten des doppelten Winkels erst die Tangenten des einfachen Winkels hergeleitet werden. In den vorstehenden Fällen ist eine solche Rechnung aber überflüssig; denn da die Ausschlagwinkel so gering sind, so wachsen die Tangenten der doppelten Winkel proportional den Tangenten der einfachen Winkel, und man kann diese Werthe von AH' gleich so ansehen, als gehörten sie nicht zu einem Kreise, dessen Radius a , sondern $2a$ ist.

In jedem Falle läßt sich, wenn es gewünscht wird, der Winkel φ finden, um welchen der Wagebalken gedreht worden ist, wenn der Ausschlag auf der Scale AH beträgt; ist dann φ bekannt, so kann die Verlängerung des Drahtes $c \sin \varphi$ sofort berechnet werden. In dem vorliegenden Falle sind aber einmal, wie schon erwähnt, die Ausschlags-

winkel sehr klein, und zweitens kommt es nicht auf eine absolute Messung dieser Verlängerungen an; es genügt die Kenntniss von Gröfsen, welche mit diesen Verlängerungen proportional sind. Bei den vorliegenden Messungen, wo der grösste Ausschlagswinkel wenig über 2° beträgt, kann man ohne erheblichen Fehler die Tangenten und Sinus mit einander verwechseln; man darf also die abgelesenen Scalentheile den Verlängerungen des Drahtes sogleich proportional setzen. Diese Verlängerungen, oder die ihnen proportionalen Scalentheile sollen nun, wie schon angeführt, zur Messung der elektrischen Ströme dienen.

Werden die vorstehend erwähnten Correctionen an den beobachteten Scalentheilen angebracht, so sind die zusammengehörigen Werthe, zwischen welchen eine Beziehung gesucht werden soll:

Sinusboussole.	Scalentheile.
$13^\circ 27\frac{1}{2}'$	358,0
$10^\circ 55'$	244,1
$7^\circ 55\frac{1}{2}'$	131,7
$5^\circ 41\frac{1}{2}'$	69,8
$3^\circ 36\frac{1}{2}'$	28,7

Es mag für jetzt dahin gestellt bleiben, ob die Verlängerung des Drahtes durch den elektrischen Strom nur in Folge der erzeugten Wärme entstanden sey, oder auch noch in Folge einer Verringerung der Elasticität. In beiden Fällen ist diese Ausdehnung von der Richtung des Stromes, ob er den Draht von oben nach unten oder von unten nach oben durchdringt, unabhängig. Wenn man also die Scalentheile als Functionen der Stromintensität betrachtet, so dürfen letztere nur mit geraden Potenzen in diesen Functionen erscheinen, um unabhängig von der Richtung zu werden. Lenz hat auch schon in diesen Annalen Bd. 61, S. 18 nachgewiesen, dafs die Erwärmung der Drähte zunimmt genau mit dem Quadrat der Stromstärke. Bedeutet also n die Anzahl der beobachteten Scalentheile, und x die Stromstärke, so ist hiernach $n = ax^2$, wo a eine nach den verschiedenen Umständen zu bestimmende Constante ist. Da aber bei den oben mitgetheilten Versuchen der Draht

einen Theil der Wärme nach außen ausstrahlt, so wird n nicht mit x^2 proportional gehen, sondern mit x^3 verringert um eine bestimmte von x^2 abhängige Größe, also mit $x^2 [1 - bx^2]$, so daß $n = ax^2 [1 - bx^2]$. Es wird sich sogleich zeigen, daß diese Formel wirklich die zwischen n und x vorhandenen Beziehungen mit hinreichender Genauigkeit darstellt.

Bei einer ganz andern Anordnung ¹⁾ des obigen Apparates waren z. B. folgende Werthe an der Sinusboussole und im Spiegel beobachtet.

Sinusboussole.	Scalentheile.
10° 51'	76,04
8° 48'	51,57
6° 54'	32,62
4° 59'	17,39
3° 9'	7,09

Die Scalentheile sind hier schon wegen der Excentricität corrigirt. Jeder Versuch ist das Mittel aus vier einander sehr nahe stehenden. Bei der Sinusboussole wächst der Strom bekanntlich mit dem Sinus der Drehungen des Instrumentes. Es ist also die Stromstärke x in diesem Falle proportional mit dem $\sin y$, wenn y den vorstehenden Drehungswinkel bedeutet. Die obige Formel wird also $n = a \sin^2 y [1 - b \sin^2 y]$. Werden die Constanten a und b dieser Formel aus den zuletzt angegebenen Werthen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, so ergibt sich $a = 2336$ und $b = 2,3127$. Es ist also $n = 2336 \sin^2 y [1 - 2,3127 \sin^2 y]$. Werden die zuletzt angeführten Werthe von y in diese Formel eingesetzt, und n für diese verschiedenen Stromstärken berechnet, so erhält man

Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
76,04	75,99	+ 0,05
51,57	51,69	- 0,12

1) Andere Scale, andere Entfernung derselben. Die Scalentheile betragen etwas mehr als 2^{mm}, der Abstand der Scale vom Spiegel betrug nur 2587^{mm}. Das zu diesen Versuchen angewandte Fernrohr vergrößerte ungefähr 10 Mal, während das zu den oben mitgetheilten Versuchen angewandte 24 Mal vergrößerte. Ich theile gerade diese Versuchsreihe hier noch mit, weil sie in einem gleichmäßig geheizten Zimmer angestellt wurde.

Beobachtet.	Berechnet.	Differenz.
32,62	32,60	+0,02
17,39	17,32	+0,07
7,09	6,98	+0,11

Man sieht, daß die Rechnung die beobachteten Werthe genau genug wiedergiebt. Der Ueberschrift dieser Mittheilung zufolge soll aber jetzt nicht n aus x , sondern umgekehrt x aus n berechnet werden; es muß also die biquadratische Gleichung $n = ax^2 - abx^4$ in Bezug auf x aufgelöst werden. Setzt man $x^2 = z$, so wird sie $n = az - abz^2$,

also nur quadratisch; man erhält $z = \frac{a}{2b} - \frac{a}{2b} \sqrt{1 - \frac{4b}{a^2} n}$ und

$$x = \sqrt{z} = \sqrt{\frac{a}{2b} - \frac{a}{2b} \sqrt{1 - \frac{4b}{a^2} n}}, \text{ oder wenn man } \frac{a}{2b} =$$

$$A \text{ und } \frac{4b}{a^2} = B \text{ setzt, } x = \sqrt{A - A \sqrt{1 - Bn}} = \sqrt{A(1 - \sqrt{1 - Bn})}$$

$= \sqrt{A} \sqrt{1 - \sqrt{1 - Bn}}$. Für die oben in aller Vollständigkeit mitgetheilte Versuchsreihe waren für diese Constanten A und B schon von einer andern Seite her die Näherungswerthe $A = 0,34160$ und $B = 0,00081606$ bekannt. Um nun mit Hülfe der Methode der kleinsten Quadrate die nöthigen Correctionen ΔA und ΔB für die vorstehenden Werthe zu finden entwickle man den Ausdruck $x = \sqrt{A + \Delta A} \sqrt{1 - \sqrt{1 - (B + \Delta B)n}}$ nach dem Taylor'schen Satze nach Potenzen von ΔA und ΔB , und behalte nur die ersten Potenzen bei; man erhält dann

$$x - \sqrt{A} \sqrt{1 - \sqrt{1 - Bn}} = \frac{\sqrt{1 - \sqrt{1 - Bn}}}{2\sqrt{A}} \Delta A + \frac{\sqrt{A} \cdot n}{4\sqrt{1 - \sqrt{1 - Bn}} \sqrt{1 - Bn}} \Delta B.$$

Berechnet man nun mit Hülfe der zusammengehörigen Werthe von x und n , und den vorstehend angegebenen Näherungswerthen von A und B die obige Gleichung, so erhält man die fünf Gleichungen, in welchen statt der Zahlen ihre Logarithmen hingeschrieben sind.

$$0,47712 - 5 = 0,53248 - 1. \Delta A + 2,19335. \Delta B.$$

$$- 0,01734 - 4 = 0,44305 - 1. \Delta A + 2,08967. \Delta B.$$

1) Das positive Zeichen vor der Wurzel ist nicht zu gebrauchen.

$$\begin{aligned}
 0,67799 - 4 &= 0,30346 - 1. \Delta A + 1,93773. \Delta B. \\
 - 0,04672 - 4 &= 0,16264 - 1. \Delta A + 1,79084. \Delta B. \\
 - 0,79439 - 4 &= 0,96814 - 2. \Delta A + 1,59180. \Delta B.
 \end{aligned}$$

Bestimmt man aus diesen fünf Gleichungen mittelst der Methode der kleinsten Quadrate die wahrscheinlichsten Werthe von ΔA und ΔB , so erhält man $\Delta A = -0,0020952$ und $\Delta B = 0,0000046458$. Es wird also der wahrscheinlichste Werth von $A = 0,34160 - 0,0020952$ und von $B = 0,00081606 + 0,0000046458$, oder $A = 0,33950$, und $B = 0,00082069$, oder $\log. A = 0,53084 - 1$, $\log. \sqrt{A} = 0,76542 - 1 = \log. 0,58267$, und $\log. B = 0,91418 - 4$. Es wird also

$$x = 0,58267 \sqrt{1 - \sqrt{1 - 0,00082069.n}}.$$

Werden nach dieser Formel die Werthe von x aus den zugehörigen Werthen von n berechnet, und, da $x = \sin y$, der Winkel gesucht, dessen Sinus $= x$ ist, so erhält man:

Beobachtete Drehungen der Sinusboussole.	Berechnete nach vorstehender Formel.	Differenz.
13° 27 $\frac{1}{2}$ '	13° 27 $\frac{1}{2}$ '	0'
10° 55'	10° 55 $\frac{1}{2}$ '	- $\frac{1}{2}$ '
7° 55 $\frac{1}{2}$ '	7° 54'	+ 1 $\frac{1}{2}$ '
5° 41 $\frac{1}{2}$ '	5° 42 $\frac{1}{2}$ '	- $\frac{1}{2}$ '
3° 36 $\frac{1}{2}$ '	3° 38'	- 1 $\frac{1}{2}$ '

Es giebt also die vorstehende Formel die gemessenen Werthe mit aller wünschenswerthen Genauigkeit wieder. In Betreff der letztern sey noch bemerkt, dafs der Nonius der Sinusboussole 2' anzeigt, dafs man aber bei Uebung und bei Abwesenheit aller fremdartigen Störungen noch 1' recht gut schätzen kann, wie solches auch aus den obigen Beobachtungen hervorgeht. Dafs dieser Werth von 1' als Fehler hier überschritten wird, hat seinen Grund einmal in zufälligen Störungen (Erschütterungen durch Wagen u. s. w.), welche die Sinusboussole selbst trafen, und zweitens darin, dafs bei dieser letzten Rechnung die Beobachtungen der Scalentheile als völlig genau angenommen wurde, eine Voraussetzung, die bei den Störungen, welche, wie schon erwähnt, den Wagebalken und Spiegel in noch höherem Maafse als die Sinusboussole trafen, nicht gerechtfertigt ist. Hätte man eine weitläufige Rechnung vornehmen wollen,

um die Fehler auf jedes Instrument zu vertheilen, so hätten sich die Werthe noch genauer darstellen lassen. Es möchte aber das Mitgetheilte vollkommen zum Beweise der Brauchbarkeit des beschriebenen Instrumentes genügen.

Man hat also, um aus den Angaben dieses Instrumentes die Intensitäten der elektrischen Ströme herzuleiten, eigentlich nur zwei Beobachtungen nöthig, um mittelst derselben die Constanten A und B zu bestimmen. Was die Schnelligkeit der Angaben des Instrumentes betrifft, so erreicht es bei der Schließung der Kette nicht augenblicklich seinen höchsten Stand; es rückt anfangs sehr rasch, nachher aber langsamer vor. Viel mehr Zeit gebraucht es namentlich bei nicht zu starken Strömen auch nicht, als man nöthig hat, um die Nadel der Sinusboussole zu beruhigen, und die Messung an dieser zu vollenden. Gewöhnlich fand ich den Spiegel bei den vorher mitgetheilten Versuchsreihen schon auf seinem höchsten Stande angekommen, wenn ich nach Vollendung der Messung mit der Sinusboussole zum Fernrohr trat. Die Abkühlung oder die Rückkehr des Spiegels nach der Aufhebung des Stromes geschieht anfangs rasch, zuletzt aber langsamer, und ist je nach der Stärke der vorhanden gewesenen Ströme nach 1, 2 bis 3 Minuten vollendet. Die Empfindlichkeit des Instrumentes bei Aenderungen der Stromintensität ist um so größer, da die Ausschläge nahe mit dem Quadrat der Stromintensität proportional gehen. Die Scale bewegt sich nie so rasch, daß man nicht die Scalentheile am horizontalen Faden jeder Zeit bestimmen könnte, und man kann mit diesem Instrumente auch Ströme messen, deren Intensitäten auf- und abschwanken, bei denen es unendlich schwer hält, z. B. an der Sinusboussole nur einen ungefähren Mittelwerth zu erhalten. Ein Vortheil ist es gewiß auch, daß das Instrument gleich gut alle elektrischen Ströme mißt, gleichgültig ob sie ihre Richtung unverändert beibehalten, oder in beliebig kleinen oder großen Intervallen dieselbe unausgesetzt ändern. Ja selbst die Entladung einer mit der Reibungselektricität geladenen Flaschenbatterie läßt sich ohne Einschaltung eines nassen Fa-

dens oder dergleichen Hindernisse messen, indem man die durch den Entladungsschlag bewirkte Veränderung des Spiegels recht gut ablesen kann, bevor er wieder zurückzukehren beginnt. In dieser letztern Beziehung (mit Reibungselektricität) habe ich indess bis jetzt nur einige vorläufige Versuche gemacht. Um ohne Mühe sofort aus den Angaben dieses Instrumentes die Stärke der elektrischen Ströme zu erhalten, wird man sich ein für alle Mal eine Hülfsstafel berechnen.

Es leuchtet wohl auch ohne weitere Erläuterungen ein, daß die beschriebene Vorrichtung auch umgekehrt dienen kann, um eine Reihe von Fragen über den Einfluß des elektrischen Stromes auf die verschiedenen Leiter, und selbst aus der Wärmelehre zu beantworten, da die Genauigkeit der Angaben durch das Vorhergehende hinreichend festgestellt ist. Ein weiteres Eingehen hierauf, oder was zum Theil damit gleichbedeutend ist, auf die Bedeutung der Constanten der obigen Gleichungen behalte ich einer späteren Mittheilung vor; die gegenwärtige hatte nach ihrer Ueberschrift nur den Zweck, die Tauglichkeit dieses Instrumentes zur Messung elektrischer Ströme nachzuweisen.

IV. *Die elektromotorische Kraft ist der elektroskopischen Spannung an den Polen der geöffneten Kette proportional; von R. Kohlrausch.*

§ 1.

Die Richtigkeit der in der Ueberschrift aufgestellten Behauptung ist gewiß von den meisten Physikern stillschweigend angenommen worden, obschon eine directe Bestätigung derselben wegen der Unvollkommenheit der Meßwerkzeuge nicht versucht werden konnte. Mit dem Dellmannschen Elektrometer und dem im vorigen Aufsätze angegebenen Condensator ¹⁾ ist man nun im Stande, die Nachwei-

¹⁾ Siehe S. 88 dieses Bandes.

sung mit solcher Schärfe zu beschaffen, daß ein Zweifel an der Richtigkeit des Satzes nicht mehr stattfinden kann. Ich theile deshalb einige Untersuchungen über dieses Thema mit.

Mehrere Versuche an inconstanten Ketten hatten schon eine hübsche Uebereinstimmung der Zahlen gegeben, welche relativ die elektromotorischen Kräfte und die Spannungen an den Polen der eben geöffneten Ketten bezeichneten, doch fehlte es den Resultaten an der erwünschten genauen Uebereinstimmung wegen der zu raschen Veränderung der Ketten. Sogar bei den constanten Ketten schien zuerst der Erfolg weniger günstig, als nach der Genauigkeit der Meßinstrumente erwartet werden durfte. Prüfte ich, bevor die Kette überhaupt geschlossen gewesen war, die el. Spannung, so fand ich sie meist größer als kurz nach der Unterbrechung des Stromes, wo dann erst nach und nach die alte Spannung ziemlich wiederkehrte. Da indessen eine Kette, nämlich die Daniell'sche, hiervon eine fast vollständige Ausnahme machte, so war zu vermuthen, daß bei den übrigen von mir angewendeten constanten Ketten eine geringe Polarisation obwaltete, wodurch es dann, um genauer übereinstimmende Resultate zu erhalten, nöthig wurde, die Einrichtung so zu treffen, daß nach Prüfung der elektromotorischen Kraft zwischen dem Oeffnen der Kette und der Uebertragung der El. an den Condensator ein möglichst geringes Zeitintervall liege.

§ 2.

Diefs bewirkte ich durch eine Wippe, wie sie in der Fig. 9, Taf. I abgebildet ist.

Auf einem Brette *b*, welches durch eine Stellschraube an einem Stativ in beliebiger Höhe befestigt werden konnte, waren zwei mit einigen Gelenken versehene Messingzangen durch Anwendung von Schelllack isolirt aufgekittet. Vorn in den Zangen steckten die zu prüfenden Metalle, während das andere Ende jeder Zange zwei Quecksilbernäpfchen *n* trug. In den an das Brett geschraubten Trägern *s* fand

die Axe einer kleinen hölzernen Wippe ihre Stütze; die Wippe ward durch einen oben mit einer Bleikugel beschwerten Draht bewegt. Bei der in der Fig. 9, Taf. I angegebenen Stellung tauchten die Enden der besponnenen und theilweise um einander gewickelten Drähte p, p in die vorderen Quecksilbernäpfschen, so dafs der Strom seinen Weg durch den eingeschalteten Rheostaten und das Galvanometer nehmen mußte. Ward die Wippe hintenüber geneigt, so hoben sich die Drähte p aus dem Quecksilber, wodurch der Strom unterbrochen wurde, und die Drähte q tauchten sich in die hinteren Quecksilbernäpfschen. Diese Drähte q waren mit Schelllack auf die Wippe gekittet und liefen hinten in Oehsen aus zur Verbindung mit dem Condensator.

Es sollte nämlich bei diesen Versuchen nicht wie früher der eine Pol und die untere Platte mit der Erde und dann der andere Pol mit der Collectorplatte verbunden werden, sondern die Pole sollten mit den beiden isolirten Platten in Berührung treten. Man erhält auf diese letzte Art begreiflicher Weise dieselbe Ladung, als wenn man auf die erste Art operirt, oder wenn dies auch theoretisch nicht genau wahr seyn kann, so fällt doch in der Praxis der Unterschied in die Gränze der Beobachtungsfehler. Es kommt darauf aber auch gar nichts an, denn jedenfalls müssen die in der Collectorplatte aufgehäuften Quantitäten der El. den Spannungen der verschiedenen Ketten proportional seyn, auch wenn man die beiden Pole mit beiden Platten verbindet und nur genau in allen Einzelheiten immer auf dieselbe Weise verfährt.

Die Verbindung des Condensators mit den Polen der Kette wurde durch ziemlich dünne Drähte bewirkt, welche durch scharfes Umwickeln an den Haken der Platten befestigt waren, des Federns wegen in einigen Spiralwindungen fortliefen und mit Haken zum Einhängen in die Oehsen der Drähte q endigten. Um diese Verbindungsdrähte isolirt handhaben zu können, war an jeden eine kleine Lackstange mit leichtem Korkgriffe gekittet. Der Korkgriff des

zur Collectorplatte gehörigen Drahtes, welcher vor dem Heben dieser Platte aus der Oehse des Drahtes q ausgehängt werden sollte, ward durch einen am Gestelle des Condensators oben befestigten Fadens schwebend erhalten, damit nicht durch das Schwanken und Anschlagen des Drahtes an andere Gegenstände der Versuch gefährdet werde.

§ 3.

In folgender Reihenfolge ward nun manipulirt:

a. Vor dem Laden ward die Collectorplatte bis zur Berührung des Drahtes d (Fig. 8, Taf. I) gehoben und durch Anlegen des Ausladedrahtes des Elektrometers entladen. — Dieß geschieht, weil, wenn die Platte längere Zeit auf der untern isolirt liegt, während diese ableitend mit der Erde verbunden ist, häufig ein nicht unbeträchtliches Quantum El. in ihr sich ansammelt, eine Erscheinung, welche in Verbindung mit dem steht, was im § 5 des Aufsatzes über den Condensator gesagt ist.

b. Der Draht der untern Platte hängt in einer der Oehsen der Drähte q . Ein in die Erde abgeleiteter Draht berührt den betreffenden Draht q und wird jetzt weggenommen, damit q und die untere Platte isolirt seyen.

c. Die Collectorplatte wird herabgelassen und genau auf die Condensatorplatte gesetzt, wobei natürlich jede Berührung derselben vermieden wird; zugleich bringt man das Elektrometer in schlagfertigen Zustand.

d. Der Verbindungsdraht der Collectorplatte wird, isolirt gehandhabt, in die Oehse des anderen Drahtes q gehängt.

e. Durch einmalige Bewegung der Wippe wird der Condensator geladen, wozu es hinreicht, den Strom $\frac{1}{2}$ Secunde zu unterbrechen. — Man muß ja dahin sehen, daß bei der Ladung des Condensators die Drähte p aus den Quecksilbernäpfchen wirklich herausgehoben werden, also der Strom unterbrochen sey. Tauchen die Drähte p und q zugleich ein, so bekommt man auch eine Ladung, jedoch eine solche, welche von dem Widerstande des Schließungsbo-

gens der Kette abhängig ist und natürlich auch bei dem grössten Widerstande die Spannung der geöffneten Kette nie erreichen kann. Ueber die hierbei vorkommenden Gesetze werde ich mich nächstens äussern. — Sollte bei der Neigung der Wippe der Condensator nicht geladen worden seyn, so liegt es meistens an einer ungenügenden Verbindung der Drähte in den Oehsen von q .

f. Der Draht der Collectorplatte wird aus der Oehse ausgehängt. — Es wäre dieses wohl nicht nöthig, und man könnte allenfalls auch beim Heben der Collectorplatte ihre Verbindung mit dem Drahte q bestehen lassen. Man würde aber dadurch unnöthiger Weise der in das Elektrometer übergehenden El. Eintrag thun und die Lackmasse, welche q isolirt, schädlicher Weise elektrisiren.

g. Vor dem Heben der oberen Platte wird der in die Erde verlaufende Draht wieder an den Draht q angelegt, mit dessen Oehse die untere Platte verbunden ist. — Diefs geschieht, damit diese Platte von ihrer El., so weit es die gehobene obere erlaubt, befreit werde und nicht einen überflüssig grossen Theil in dieser binde und dem Elektrometer entziehe.

h. Endlich hebt man die Collectorplatte und verfährt zu Messen ihrer Spannung in der bekannten Weise.

Es mag kleinlich erscheinen, so speciell das Verfahren angegeben zu haben, ich habe es aber mit aus dem Grunde gethan, weil ich jetzt anführen mus, dafs auch bei dieser Art zu laden der Condensator zu verschiedenen Zeiten und, wie ich glaube, je nach den Witterungsverhältnissen bald einmal eigensinnig zu Gunsten der positiven El. spricht, bald zu Gunsten der negativen.

Es versteht sich von selbst, dafs diejenige Messingzange, welche das positive der eintauchenden Metalle trägt, der Collectorplatte die negative El. zuführt.

§ 4.

Die Bestimmung der elektromotorischen Kraft geschah, da es sich hier nur um Vergleichenungen verschiedener Ket-

ten

ten handelte, nach der Wheatstone'schen Methode, d. h. es wurden bei jedem Versuche die Rheostatwindungen gezählt, welche in den Strom eingeschaltet werden mußten, um die nicht astatische Nadel eines Galvanometers von 50 auf 45 Grad zu bringen. Obschon ich mit einem Mikroskope die Stellung der 3 Zoll langen Nadel auf dem getheilten Kreise beobachtete, blieb doch die Schärfe dieser Beobachtung hinter der Genauigkeit im Ablesen der eingeschalteten Drahtmasse weit zurück, da der Rheostat $\frac{1}{100}$ der Windung genau angab; einige Hundertel jedoch, wenn 18 Windungen das Maaß der elektromotorischen Kraft bildeten, eine sichtbare Verrückung der Nadel nicht herbeiführten. Bei hinter einander folgenden Messungen betrug die größte vorgekommene Schwankung $\frac{1}{75}$ der elektromotorischen Kraft, so daß also im Ablesen des Standes der Nadel ein Fehler von 2 Minuten ¹⁾ auf jeder Seite des Theilstriches gemacht seyn muß, wenn man annehmen will, jene Kraft sey vollkommen constant gewesen. Diefs kann ich jedoch nicht voraussetzen, denn einmal habe ich die Versuche in der Regel schon eine halbe Stunde nach dem Eintauchen der Metalle begonnen, andernteils documentirten sich kleine Schwankungen sehr bestimmt. Brachte ich rasch die Stellung der Nadel von 45 auf 50 Grad oder umgekehrt, so mußte bei einigen Ketten einige Zeit nachher eine kleine Correction am Rheostaten vorgenommen werden, so daß regelmäßig die elektromotorische Kraft etwas größer oder kleiner ausfiel, wenn zu ihrer Bestimmung eine längere oder kürzere Zeit gebraucht wurde, ein Beweis, daß hier eine mit der Stromstärke veränderliche geringe Polarisirung obwaltete. Besonders stark trat diefs Phänomen bei der unten in Nr. 2 aufgeführten Grove'schen Kette ein, bei welcher die Salpetersäure nur ein spec. Gew. 1,213 hatte und das Zink in Zinkvitriol stand. Man sieht auch, wie hier die Spannung der geöffneten Kette geringer

1) Svanberg (diese Ann. Bd. 73, S. 291) hat den Stand der Nadel bis auf $\frac{1}{4}$ Minute genau erkennen können, was Einrichtungen von größter Vollkommenheit voraussetzt.

als die elektromotorische Kraft ausgefallen ist, worin ich den Beweis erblicke, daß letztere aus den angegebenen Gründen zu groß gefunden wurde. Dasselbe liefs sich bei der Bunsen'schen Kette unter Anwendung der schwachen Salpetersäure beobachten, und so wäre wohl auch die Frage, ob nicht bei der aus Silber in Cyankalium und Kupfer in Kupfervitriol construirten Combination ähnliche Ursachen die elektromotorische Kraft zu klein erscheinen liefsen.

Wo nun im Folgenden die elektromotorische Kraft angegeben ist, besteht die Zahl aus dem Mittel von 8 bis 10 Messungen, von denen etwa die Hälfte vor der Bestimmung der elektroskopischen Spannung durch den Condensator, die andere Hälfte nachher vorgenommen wurde.

§ 5.

Weil die Pole derselben geöffneten Kette verschieden starke Ladungen des Condensators herbeiführten, bei denen dießmal beständig die positive El. etwas überwog, so sind allemal zwei Messungen an jedem der Pole angestellt. Das Mittel aus allen vier Messungen habe ich als die wirkliche Spannung angesehen.

Außer dem Ausschlagswinkel bestimmte ich jedesmal die Torsion, welche erforderlich war, den Wagebalken auf 30° zu stellen, und theile, wie ich in dem Aufsätze über den Condensator versprochen habe, beide Resultate mit, unter dem Bemerken, daß die dort angeführten Gründe auch hier zur Erklärung der Ungleichheit dienen, welche in einem Falle 0,01 von der Spannung der Kette erreicht. Man findet in den unten angegebenen Beobachtungen die durch den Ausschlagswinkel und die Tabellen bestimmte Spannung der Kette in der Spalte Tab. II, die durch die Torsionsversuche gefundene in der Spalte γ/t . Weil sowohl die Wurzeln aus den Torsionen, als auch die Zahlen der Tabelle II, so wie endlich die Zahlen, welche die elektromotorische Kraft ausdrücken, alle einen verschiedenen Maafsstab zur Einheit haben, sind, um die Zahlenresultate vergleichbarer zu machen, die Wurzeln aus den Torsionen

sämmtlich mit 1,0239, die durch den Ausschlagswinkel und die Tabellen bestimmten Werthe sämmtlich mit 1,8136 multiplicirt. Es ist also Folge dieser Multiplication, dafs die Resultate beim ersten Versuche ganz gleich lauten, während der Mangel an vollkommener Uebereinstimmung bei den folgenden in's Licht tritt.

§ 6.

Die Resultate der Messungen sind in folgender Tabelle enthalten:

Beschreibung der Kette.	Elektromotorische Kraft.	Spannung der geöffneten Kette.	
		Tab. II.	\sqrt{t}
1. Zink in Zinkvitriol — Platin in Salpetersäure von 1,357 spec. Gew. . . .	28,22	28,22	28,22
2. Zink in Zinkvitriol, jedoch die Salpetersäure von 1,213 spec. Gew. . . .	28,43	27,71	27,75
3. Zink in Zinkvitriol — Kohle in Salpetersäure von 1,213 spec. Gew. ¹⁾ . . .	26,29	26,15	26,19
4. Zink in Zinkvitriol — Kupfer in Kupfervitriol ²⁾	18,83	18,88	19,06
5. a. Silber in Cyankalium — Kochsalz — Kupfer in Kupfervitriol	14,08	14,27	14,29
b. desgleichen, später	13,67	13,94	13,82
c. desgleichen, noch später	12,35	12,36	12,26

NB. Alles Zink unrein und nicht amalgamirt.

Ein Blick auf diese Zahlen wird hinreichen, den Satz, dafs die elektromotorische Kraft der Spannung der frisch

1) Mit concentrirter Säure gab die Bunsen'sche Kette ebenfalls eine elektromotorische Kraft über 28; zur Kohle bediente ich mich eines Prisma's, wie es zur Hervorbringung des Flammenbogens benutzt wird, jedoch schon sehr alt und verlegen war.

2) Der Controle wegen mag ein Versuch specialisirt werden, z. B. der 4te. Elektromotorische Kraft: 18,96; 18,98; 18,75; 18,73; 18,77.

Spannung der geöffneten Kette:

Negat. Pol: Ausschlagsw. 66,5; $L = +0,3$; Torsion zu $30^\circ = 334^\circ$; $L = 0$.

„ 67; „ $+0,3$; „ „ 347; „ 0.

Posit. Pol: „ 67,4; „ 0; „ „ 355; „ 0.

„ 67,3; „ 0; „ „ 350; „ 0.

Elektromotorische Kraft = 18,85; 18,83; 18,81.

Mittel der elektromotorischen Kraft = 18,835.

Mittel der nach den Luftströmungen corrigirten Ausschlagswinkel = 67,08;

geöffneten Kette proportional ist, aufser allen Zweifel zu setzen. Ist die Kette nicht frisch geöffnet, so fällt ihre Spannung in der Regel etwas gröfser aus, am wenigsten bei der Daniell'schen, wo die Prüfung vor dem ersten Schlusse der Kette die Spannung 19,15 lieferte, während unmittelbar nach dem Schliesen die erste Bestimmung der elektromotorischen Kraft 19,17 und das Mittel der darauf folgenden fünf Messungen 19,04 betrug. Die Grove'sche Kette wird durch den Strom immer etwas geschwächt. Bei der Kette Nr. 1 war die Spannung vor dem ersten Schliesen = 30,27, bei der Kette Nr. 2 sogar 32,25. Bei dieser letzteren zeigte sich aber am deutlichsten, dafs die Spannung der geöffneten Kette und die elektromotorische Kraft denselben Grund haben. Sobald nämlich die Kette geschlossen wurde, stiegen Blasen an der Platinplatte empor, die Spannung der jetzt momentan geöffneten Kette war nur noch 12,93, die elektromotorische Kraft, so gut sie bei der Unruhe der Nadel zu bestimmen war, 12,8. Plötzlich hörte die Gasbildung auf und die Galvanometernadel, welche auf 47° gestanden hatte, setzte sich in Bewegung und legte, ohne dafs in der eingeschalteten Drahtmasse das geringste geändert wurde, in 1 bis 2 Minuten den Weg bis 59° zurück. Damit war rücksichtlich der Triebkraft der Zustand eingetreten, wie ihn die Messungen in Nr. 2 angeben. Diese Erscheinung habe ich mehrmals beim Gebrauche der schwachen Säure beobachtet ¹⁾.

Rinteln, im Mai 1848.

dazu als Zahl der Tabelle II 10,41; diese multiplicirt mit 1,8136 giebt 18,88.

Mittel der 4 Torsionen = 346,6; davon die Wurzel ist 18,62; diese multiplicirt mit 1,0239 giebt 19,06.

Eigentlich durfte weder das Mittel der Ausschlagswinkel noch das der Torsionen genommen werden; der durch diese kürzere Rechnung entstehende Rechenfehler bleibt indessen weit unter den Beobachtungsfehlern und ist bei so nahe zusammenliegenden Zahlen erlaubt.

1) Dieselbe Erfahrung wurde auch von mir gemacht. S. Anm. Bd. 53, Seite 444.

V. *Ueber die Veränderungen, welche die Höhe des Quecksilbers in Haarröhren mit der Temperatur erleidet; von M. L. Frankenberg.*

Bei allen Flüssigkeiten, deren Capillarität in höheren Temperaturen untersucht ist, nimmt sie mit der Zunahme der Temperatur ab, und zwar in weit stärkerem Maasse als das spec. Gewicht. (Erdmann, Journ. 1841. XXIII. 401 und Poggendorff Annalen, 1847. LXXII. 177.) Dafs dieses Gesetz auch bei schwer schmelzbaren Salzen bis in die Glühhitze hinauf seine Anwendung findet, geht aus den bekannten Erfahrungen am Löthrohr hervor, dafs sich die Kügelchen geschmolzener Salze von dem heifsen Ende des Platindrathes entfernen. Aber alle diese Flüssigkeiten steigen im Haarröhrchen über den Spiegel auf. Wie sich aber das Quecksilber verhält, das sich in den Haarröhrchen niedriger stellt, konnte nur durch Versuche entschieden werden.

Ich verfuhr dabei auf die in den beiden genannten Abhandlungen beschriebene Weise. Ein Heberbarometer mit Armen von sehr ungleicher Weite tauchte in ein durchsichtiges Bade dessen Spiegel einige Zolle über dem des Quecksilbers in der weiten Röhre hinaus reichte. Die Calibrirung der Röhren und der Thermometer, die Mittel, dem Bade eine möglichst gleiche Temperatur zu geben, die Art der Ablesung durch einen perpendicularen, mit einem Fernrohr versehenen Maafsstab war genau wie früher: in der That sind die Versuche auch zu derselben Zeit (1843 und 1844) und ebenfalls unter Assistenz des Hrn. Hildebrand angestellt.

Aber die Anwendung des Quecksilbers in den Heber-
röhren statt einer benetzenden Flüssigkeit macht die Beobachtungen weit schwieriger und minder zuverlässig.

Bei gut genetzten Wänden misst man bei Adhäsionsplatten und Röhren bekanntlich nicht mehr die Anziehung der Flüssigkeit zur Wand, sondern die Anziehung ihrer

Theile gegen einander, also die *Synaphie*, wie man diese von andern Cohäsionskräften verschiedene Kraft jetzt ziemlich allgemein zu nennen pflegt. Eine Veränderung in der Beschaffenheit der Wand, ein Ueberzug, der sich auf ihr bildet, wird unschädlich, sobald man nur die der Oberfläche der Flüssigkeit benachbarten festen Wände von Neuem benetzt hat. Nur wo dieses nicht möglich ist, treten Störungen ein, die Beweglichkeit wird geschwächt, und auch da, wo sie es nicht wird, nimmt die Flüssigkeit eine ihrem normalen Stande weit überlegene oder nachstehende Höhe an. Wässrige Lösungen von Kali, Schwefelsäure, Salzen und Weingeist, die an den Wänden der Röhre wahrscheinlich nach denselben Gesetzen verändert werden, wie bei dem Durchgange durch poröse Körper, sind diesem Nachtheile unterworfen. Indessen läßt er sich doch gewöhnlich heben, die Benetzung wird hergestellt und mit ihr die regelmäßige Stärke der *Synaphie*.

Aber bei dem Quecksilber sind diese Störungen weit beträchtlicher, und wenn sie sich einmal eingestellt haben, gewöhnlich unheilbar. Sie sind zweierlei Art; sie bestehen nämlich entweder in einer Veränderung der Oberfläche, welche, ohne die Beweglichkeit zu verändern, die Capillarlösche mindert oder mehrt, bald in einer wahren *Reibung*. Es ist bekannt, daß man sogar das Barometer stets bewegen muß, um die Reibung zu überwinden und den normalen Stand zu erhalten. Selbst in dem luftleeren Ende braucht die Oberfläche des Quecksilbers eine gewisse Zeit, ehe sie ihre normale Wölbung angenommen hat. Diese Reibung wird unter minder günstigen Umständen, besonders wenn die Zustände der Atmosphäre und die Temperatur wechseln, viel größer; sie hält in Barometerröhren dem Drucke von 250^{mm}. und mehr das Gleichgewicht und tritt bei Versuchen in Haarröhrchen früher oder später fast immer in einer Stärke ein, welche die Fortsetzung der Versuche unmöglich macht.

Die Ursache liegt hier, wie in der torricellschen Leere, nicht in einer Oxydation des Quecksilbers, sondern wahr-

scheinlich in der Bildung einer Art von Quecksilbergallert. Das Quecksilber, das andere Körper nur in sehr geringer Menge aufzulösen oder zu absorbiren vermag, läßt sich leicht in Kügelchen zertheilen, welche durch feste oder flüssige Theilchen von einander getrennt sind. Haften nun die letzten am Glase, so wird dadurch zunächst das ihnen beigemengt fein vertheilte Quecksilber und von diesem wiederum die Quecksilbersäule um so stärker zurückgehalten, je größer die Oberfläche des an dem Glase haftenden Quecksilbers ist. Staubtheilchen, an denen es auch in der torricellischen Leere nicht fehlt, Wassertheilchen, die sich an jeder der Luft ausgesetzten Oberfläche finden, dienen also als Träger für das Quecksilber. Sie heben die Regelmäßigkeit in der Gestalt der Quecksilberkuppe auf; der Rand, der in cylindrischen Röhren ein Kreis seyn sollte, wird gezackt und die Höhe der Säule selbst verändert.

Mit dieser Reibung hat übrigens die seit Huygens bekannte Eigenschaft des Quecksilbers in Barometerröhren eine bis zwei Atmosphären oberhalb des Normalstandes hängen zu bleiben, nichts gemein. Diese findet sich auch da, wo sonst keine Spur jener Reibung ist, sie beruht auf einer wirklichen Flächen-Anziehung (Prosaphie) des Quecksilbers zum Glase, und gehört mit den Donny'schen Versuchen am Wasser und den Anomalien beim Sieden zu einer Klasse.

Bei den Beobachtungen mit Haarröhrchen tritt noch eine von der Reibung unabhängige Störung ein. Die Beweglichkeit bleibt ganz ungehindert, aber dennoch nimmt die Höhendifferenz in den Schenkeln, ohne daß die Temperatur sich beträchtlich ändert, bald einen viel höhern, bald einen geringern Werth an. In einer der ersten Versuchsreihen, die ich anstellte, sank die Differenz, als ich das Bad stetig von 13° auf 100° C. erwärmte, ziemlich regelmäßig von 12,1 auf $10,2^{\text{mm}}$, so daß ich schon eine den Veränderungen der Synaphie durch die Temperatur entsprechende Abnahme der Kraft beobachtet zu haben glaubte, bis ich bei der Fortsetzung und Wiederholung des Versuches wahrnahm, daß die Veränderung ganz unabhängig von der Tem-

peratur war. In einem andern Falle stieg die Differenz, die sich bisher regelmässig zwischen 8 und 9^{mm} bewegt hatte, bei einer Temperatur von 140 bis 155° C., binnen wenigen Minuten auf 13 bis 14^{mm} und erhielt sich eine Zeitlang auf dieser Höhe, obgleich die Beweglichkeit nichts zu wünschen übrig liefs, und sogar frisches Quecksilber nachgegossen wurde.

Während dieser starken, von der Temperatur nicht unmittelbar abhängigen Störungen blieb der Gang der kleinen an die Temperatur gebundenen Veränderungen der Höhe gewöhnlich unverändert, gerade so wie die relativen Bewegungen der Wassertheilchen in einem Behälter keine Unterbrechung erleiden, wenn die gesammte Wassermasse in eine Strömung versetzt wird.

Die Ursache liegt also nicht in einer Reibung, sondern in einer Veränderung der Anziehungskraft selbst, welche hier nur von einer Veränderung der Oberfläche des Glases und Quecksilbers herrühren kann. Man kennt jetzt diese zweiten, dem Auge unsichtbaren Schichten in mehreren Gebieten der Physik, im Galvanismus, im Spiel der Affinitäten, in der Wirkung des strahlenden Lichtes und der Wärme. Man hat, um die Anomalien zu erklären, die man zu finden glaubte, zu den abenteuerlichsten Theoremen gegriffen. Aber überall, wo die Beschaffenheit der Oberfläche von entscheidendem Einflusse ist, wird die Erscheinung geändert, sobald die Oberfläche eine Veränderung erleidet, und diese bleibt niemals aus, wo eine Oberfläche den Dämpfen von Wasser und anderen Flüssigkeiten oder auch nur der Luft ausgesetzt ist. Durch Liegen an der Luft verliert Platin die Fähigkeit Sauerstoff und Wasserstoff zu verbinden, und Glas und Metalle die, sich mit Wasser zu benetzen. Der Stoff, welcher, wie die hygroskopischen und andere Absorptions-Erscheinungen zeigen, in das Innere der Körper dringt und dort die Wandungen der Poren bekleidet — dafs er sie ausfülle, wie man gewöhnlich annimmt, ist unrichtig — lagert sich natürlich auch

an der äusseren Fläche ab und bringt hier Wirkungen hervor, die gerade bei den Adhäsions-Erscheinungen, deren erste Bedingung die unmittelbare Berührung der Körper ist, von größter Bedeutung seyn müssen.

Ich habe in meinen Versuchen diese Störungen möglichst zu vermeiden gesucht. Das Quecksilber war chemisch rein, die Röhren, namentlich die engen Schenkel, für jede Beobachtungsreihe erneut. Vor jedem Ablesen des Maassstabes wurde das Quecksilber durch Neigen der Röhre in Bewegung gesetzt und wenn es sich träg zeigte, der Versuch abgebrochen. Zuweilen gofs ich sogar vor jeder einzelnen Beobachtung aus einer in demselben Bade stehenden Röhre frisches Quecksilber nach, wodurch in beiden Schenkeln bisher unberührte Theile des Glases mit der Quecksilber-Oberfläche in Berührung kamen. Jedoch half auch dieses nicht immer, und der größte Theil der Versuche zeigte zu große Unregelmäßigkeiten, als dafs sich ein Resultat aus ihnen ableiten liefs.

Dieses war besonders in niedrigen Temperaturen der Fall; das der Luft ausgesetzte Glas ist auch in einer von der Sättigung mit Dampf weit entfernten Atmosphäre mit einer Wasserschicht bedeckt, welche sogar, wenigstens bei mehreren Arten von Glas, stark genug ist, um die Elektrizität auf eine bemerkliche Weise zu leiten. Diese Schicht wird durch die Erhöhung der Temperatur verdünnt, entfernt, oder doch leichter vom Quecksilber verdrängt. Das Quecksilber, von dem man annehmen darf, dafs es in gewöhnlicher Temperatur in der Regel nicht unmittelbar mit dem Glase, sondern mit der dasselbe bedeckenden Wasserschicht in Berührung steht, wird, je mehr die Temperatur steigt, um so vollständiger mit dem Glase selbst in Berührung treten und dadurch schon, ganz abgesehen von der unmittelbaren Wirkung der Temperatur, eine Veränderung in dem Werthe der Prosaphie hervorbringen. Die Beobachtungen sind daher in niedrigen Temperaturen im hohen Grade schwankend und gewinnen erst in höheren Tempe-

raturen an Sicherheit, besonders in den über 100° , wo die hygroskopische Schicht auf dem Glase keinen nachtheiligen Einfluss mehr zu üben scheint.

Ich habe schon bei den Versuchen über die Synaphie der benetzenden Flüssigkeiten angeführt, daß die Heber-
röhren zwar vorzüglich geeignet sind, die Veränderung, welche die Temperatur hervorbringt, nachzuweisen, daß aber theils die Schwierigkeit bei der Correction des Meniscus in der weiten Röhre, theils die Unmöglichkeit, sich von der Gestalt des Querschnittes der engen Röhre zu überzeugen und dadurch die sich findende Abweichung vom Cylinder in Rechnung zu bringen, die Anwendung einer andern Methode verlangt, wenn es gilt den *absoluten* Werth der Synaphie bei der Temperatur der Atmosphäre zu bestimmen. Bei dem Quecksilber sind jedoch die aus andern Ursachen entspringenden Fehler so groß, daß die Abweichungen, welche der Mangel an Cylindricität u. s. w. hervorbringen kann, dagegen verschwinden.

Nach Gay-Lussac's (*Poisson nouv. Théor.* 290) Beobachtungen wird die Höhe des Quecksilbers unter dem allgemeinen Spiegel für Röhren von 1^{mm} Radius, bei $12^{\circ},5\text{ C.}$ zu 4,57 berechnet, was bei 0° nach der von mir gefundenen Correction für die Temperatur etwa 4,50 seyn wird.

Aus Bouvard's (*Poisson nouv. Théor.* 288) Beobachtungen ergibt sich unter denselben Voraussetzungen 4,68.

Avogadro (*Ann. Ch. Phys.* 1837. LXIV, 410 ff.), der aber seine Röhren sehr schlecht calibriert hat, giebt etwa $4,1^{\text{mm}}$.

Bei 0° selbst habe ich nicht beobachtet. Die niedrigsten Temperaturen bei dem Beginn der Versuche, wie die Wärme noch keine Veränderung hervorgebracht haben konnte, betragen 12 bis 20° C. Reducirt man die Beobachtungen nach dem unten angegebenen Coëfficienten auf 0° , so ergeben sich sehr mannigfaltige Werthe von 3,78 bis 4,91. Indessen ist es nicht der mittlere Werth dieser Extreme, sondern 4,4 bis 4,5, den ich für den bei einem mittlern Zustande der Atmosphäre und des Glases norma-

len Werth halten möchte, also ungefähr wie Gay-Lussac¹⁾.

Diese Gröfse nimmt aber mit dem Steigen der Temperaturen beträchtlich zu.

Ich werde im Folgenden nun die schon reducirten Werthe geben. Wenn d das Intervall der Spiegel in den Axen der beiden Arme der Heberröhre ist, und M der beobachtete Meniscus des Quecksilbers, so setze ich, da es dabei auf ein paar Hundertel Millimeter nicht ankommt, den auf Röhren von 1^{mm} Radius reducirten Werth der Prosaphie

$$D = \frac{Rr}{R-r} (d - \frac{1}{2}M)$$

R und r sind die Radien der weiten und der engen Röhre. Das Gewicht des Meniscus schien mir nämlich einem Cylinder von der Weite der Röhre und einer der Hälfte des Meniscus gleichen Höhe sehr nahe zu kommen.

Von den in höheren Temperaturen angestellten Beobachtungen will ich die folgenden zwei ausheben. Beide Röhren standen in demselben Bade, und die Temperatur wurde während der Ablesung so gleichförmig erhalten, dafs sie höchstens 0°2 variirte. Um die Uebersicht zu erleichtern, habe ich für beide Röhren diejenige Temperatur genommen, welche zwischen den Ablesungen der Röhren beobachtet wurde.

1) $r = 0,4260$; 2) $r = 0,3072^{\text{mm}}$.

2) $R = 8,22$ $R = 6,44^{\text{mm}}$.

Temp. C.	D. (1) beobachtet	D. (2)	D. (1) berechnet
107,9	4,54	4,54	4,549
115,2	59	59	588
124,2	64	66	635
134,8	69	69	691
142,0	73	75	729
153,3	78	—	789
163,4	84	85	843
148,1	76	78	762
130,3	67	67	668
116,7	59	63	594

1) Gellert (*Comment. Petrop.* 1740. XII. 243) hat die Capillarität von möglichst stark erhitztem Blei in Glasröhren untersucht. Seine Angaben führen auf $D = 16,4^{\text{mm}}$ unter dem Spiegel.

Die Gleichung, die bloß aus der ersten Reihe berechnet worden, ist

$$D_t = 3,978 + 0,00529t \\ = 3,978 (1 + 0,001329t)$$

D_0 würde also = 3,978 seyn, was jedoch wegen der großen Entfernung zwischen 0° und den beobachteten Temperaturen unsicher ist. Zuverlässiger ist der Werth für 100°

$$D_{100} = 4,507.$$

In Temperaturen unter 100° hat keine der vielen Beobachtungen, die ich angestellt habe, eine gleiche Regelmäßigkeit ergeben, am meisten noch in den höheren Graden. Eine ziemlich gut stimmende Reihe war folgende:

$$r = 0,2415$$

$$R = 4,33$$

Temp. C	D beobachtet	D berechnet
13,6	4,10	4,129
29,0	25	218
43,8	30	304
80,1	52	514
96,4	59	609

Berechnet nach

$$D_t = 4,050 + 0,00579t \\ = 4,050 (1 + 0,001430t)$$

also für $0^\circ = 4,050$

$$100^\circ = 4,629$$

In andern Versuchen hatte der Coëfficient von t wenig abweichende Werthe, z. B. = 0,00129. Ueber die Veränderungen, welche er mit der Temperatur erleidet, d. h. über den Coëfficienten von t^2 , der sich für die Synaphie gut bestimmen liefs, läßt sich also hier nichts entscheiden.

Die drei hier ausführlicher gegebenen Beobachtungsreihen geben für D_0 Werthe, die nicht weit von 4,0 entfernt sind, also beträchtlich kleiner sind als die, welche oben für den mittleren Zustand der Atmosphäre angegeben sind. Sie beziehen sich aber auch, was namentlich von den Versuchen in hohen Temperaturen gilt, auf sehr trocknes Glas, während jene dem Einfluß der hygroskopischen Wasserschicht unterworfen waren.

Den Veränderungen, welche diese hygroskopische Wasserschicht an der Oberfläche des Glases durch die Temperatur erleidet, schien am leichtesten durch Wasser selbst begegnet werden zu können, dafs man in beiden Schenkeln auf das Quecksilber brachte. Die Höhe der Wassersäulen wurde in jedem Schenkel besonders gemessen und die Differenz, welche, da sie von beinahe gleicher Gröfse waren, wenige Millimeter betrug, auf eine Quecksilbersäule reducirt.

War a die Höhe der Wassersäule in der Axe des weiten Schenkels, minus der im engen Schenkel, M und M' die Menisken des Quecksilbers und des Wassers und r der Radius der engen Röhren, so war die reducirte Höhe der Wassersäule

$$a + \frac{1}{2} M + \frac{1}{3} M' - \frac{1}{3} r$$

welche dann durch das specifische Gewicht des Quecksilbers dividirt werden mußte. Der Quotient zu der beobachteten relativen Höhe des Quecksilbers in der Axe des weiten Schenkels addirt, gab die oben mit d bezeichnete reducirte Quecksilberhöhe. Wurde nun dieser Werth in die eben für D gegebene Formel eingetragen, so war dadurch auch die Prosaphie des Quecksilbers in einer vom Wasser benetzten Röhre mit einer für Beobachtungen dieser Art hinlänglichen Genauigkeit gefunden.

Dieses Verfahren ergab in der That eine etwas gröfsere Genauigkeit als die Versuche in trockenen Röhren, obgleich auch diese noch weit von derjenigen entfernt war, die sich bei der Anwendung benetzender Flüssigkeiten erreichen liefs. Die Werthe für D , nach der annähernd bekannten Correction für die Temperatur aus den 0° am nächsten stehenden Temperaturen berechnet, ergaben:

$$D_0 = 4,5 \text{ bis } 4,9$$

$$D_{100} = 4,8 \text{ bis } 5,2$$

also etwas höher als für trockene Röhren. Gay-Lussac (*Poisson Théorie*, p. 146) giebt

für Quecksilber mit Wasser 4,57

Quecksilber mit Alkohol 4,90

Setzt man $D_t = D_0 (1 + \alpha t)$, wo α der Coëfficient der

Ausdehnung für 1°C. ist, so ist α in verschiedenen Versuchen $= 0,00123$ bis $0,00140$, also ungefähr ebenso groß wie in trockenen Röhren.

Ich wandte auch Steinöl an, das viel besser netzt als Wasser und daher dem Uebelstande weniger ausgesetzt war, daß man bald die Anziehung von Quecksilber zum Wasser, bald die von Quecksilber zum Glas maafs, von dem das Wasser durch das Quecksilber abgedrängt war. Die Capillarrhöhe nahm einen ziemlich regelmässigen Gang, der sich gut durch

$$D_t = D_0 (1 + 0,00197t)$$
 darstellen liefs. Der Werth von D_0 aber war so auffallend niedrig, nämlich 2,55, daß ich einen Irrthum bei dem Calibriren befürchte.

Um auch höhere Temperaturen erreichen zu können, brachte ich eine concentrirte Chlorzinklösung auf Quecksilber an. Auch hier trat eine Zunahme des Capillarstandes in höheren Temperaturen ein: aber die Störungen liefsen keine Berechnung des Coëfficienten zu.

In allen diesen Beobachtungen habe ich auch die Höhe des Meniscus abgelesen, der stets stark gewölbt war, während er, wie bekannt, in dem langen Arme des Barometers oft sehr flach, ja concav wird. Wäre der Zustand der Glaswand in den Schenkeln der Heberöhren ganz übereinstimmend, so würden, wenn die Weite der Röhren bekannt ist, der Meniscus und die Capillarrhöhe sich aus einander ableiten lassen. Dieses ist aber der Fall nicht. Der Meniscus nimmt von dem Capillarstande ganz unabhängige Werthe an; er mufs daher, wenn man seinen Einflufs berücksichtigen will, stets selbst beobachtet werden. Seine Höhe ist natürlich ebenfalls von der Temperatur abhängig. Aber diese Veränderung ist praktisch von keiner Bedeutung im Vergleich mit denjenigen, die man nicht in Rechnung ziehen kann und die so stark sind, daß sie den Vortheil, den man sich von der Einführung der Heberbarometer versprach, gänzlich aufheben. Man hoffte dadurch die Correction wegen des Meniscus unnöthig zu machen, man

empfahl sogar verschiedene Hilfsmittel, um die Röhrenteile in der Nähe der beiden Enden der Quecksilbersäule von gleicher Weite zu erlangen. Aber wenn dieses auch vollständig erreicht wäre, so wäre damit die Verschiedenheit der Menisken noch nicht aufgehoben, die namentlich im offenen Schenkel veränderlich sind. In dem langen Schenkel des Barometers ist zwar die Wölbung in verschiedenartig bereiteten Instrumenten von sehr ungleicher Höhe, bleibt aber, so weit meine Erfahrungen reichen, so lange constant, als das Instrument selbst luftleer bleibt. Die Einführung des Heberbarometers ist daher, wie ich glaube, kein Gewinn für die Wissenschaft.

Was die Veränderung des Capillarstandes bei dem Steigen der Temperatur betrifft, so erscheint es auf den ersten Blick sehr merkwürdig, daß sie bei heterogenen Körpern, wie Glas oder Wasser und Quecksilber, in einer Zunahme der Differenz besteht, während diese abnimmt, wo bloß homogene Körper, z. B. Wasser und die mit Wasser benetzte Glaswand, in Berührung treten. Wir haben also in jenem Falle eine Ausnahme von der bis jetzt allgemein gültigen Regel, daß die Intensität der Cohäsionskraft sinkt, wenn die Temperatur steigt. Aber die Anomalie verschwindet, wenn man die Erscheinung genauer untersucht. Die Stellung der Flüssigkeit in nicht benetzten Wänden ist nämlich ein von mehreren Ursachen abhängiges Resultat.

Man weiß seit Clairaut, daß die Erniedrigung des Quecksilberstandes in engen Röhren proportional $m - 2n$ ist, worin m größer ist als $2n$. m ist die Synaphie, n eine von der Anziehung des Quecksilbers zum Glase abhängige Größe. Wenn also $m - 2n$ zunimmt, so kann dieses von einer Zunahme von m und einer Abnahme von n herrühren. Die Synaphie m nimmt aber, wie wir jetzt wissen, mit dem Steigen der Temperatur ab, also muß die Abnahme von $2n$ noch stärker seyn, wie die von m . Es tritt also in der That auch hier, wie in allen übrigen Cohäsionserscheinungen, eine Abnahme der Intensität, und zwar wahrlich eine sehr rasche ein, wenn die Temperatur wächst.

Es wäre von Interesse, die Gröfsen m und n einzeln zu berechnen. Es könnte diefs auf mehrfache Weise geschehen, indem es drei durch Beobachtungen zu findende Gröfsen giebt, von denen je zwei zur Bestimmung von m und n hinreichen, nämlich die Capillarrhöhe, aus welcher sich $m - 2n$ ableiten läfst, der constante Winkel ω für den $\sin \frac{1}{2} \omega = \sqrt{\frac{n}{m}}$ ist, in dem sich die beiden Körper treffen, und endlich die unmittelbare Bestimmung von m selbst.

Der Winkel ω ist in weiten Röhren vielleicht bis auf ein paar Grad genau zu messen. Er wurde von Laplace nach Bouvard's Beobachtungen zu 48 Centigraden, also $43\frac{1}{2}^\circ$ unserer gewöhnlichen Eintheilung angenommen, von Poisson nach Gay-Lussac's Beobachtungen zu $45\frac{1}{2}^\circ$. Aber die Höhe des Meniscus ist in weiten Röhren nicht geeignet, um als Basis einer genauen Rechnung dienen zu können, und in engen Röhren, wo die Capillarität eine besser zu messende Wirkung hervorbringt, ist wiederum der Winkel nicht zu messen, und wenn man eine enge Röhre in ein weites Gefäß stellen oder mit einer weiten Röhre verbinden wollte, um in dem einen den Miniscus, in dem andern die Capillarrhöhe zu messen, so würde nichts dafür bürgen, daß die Anziehungen an beiden Orten von denselben Constanten abhängen.

Uebrigens ist auch die Gröfse des Winkels in hohem Grade veränderlich. In dem Vacuum des Barometers ist er in der Regel weit gröfser als 45° , zuweilen 70° , und erreicht und überschreitet sogar 90° , d. h. die Quecksilberfläche wird horizontal oder gar concav.

Bei der Bestimmung der Gröfse von m , d. h. der *Synaphie* des Quecksilbers, das, wenn es rein ist, immer dieselben Anziehungskräfte haben mufs, kann ein solches Schwancken nicht stattfinden; aber hier sind die Messungen schwierig. Man kann nun von Quecksilber benetzbare Metalle anwenden, aber diese werden, wenn nicht sehr reine Platinflächen davon eine Ausnahme machen, zugleich benetzt und aufgelöst. Bei Silber, Gold und den elektropositiveren

Me-

tallen sind wenigstens Benetzung und Auflösung immer gleichzeitig. Dadurch wird nicht nur die Oberfläche und die Gestalt des festen Metalles verändert, was vielleicht ohne grossen Nachtheil wäre, sondern auch das Quecksilber selbst; denn so wenig Metall es aufgelöst haben mag, es verliert dadurch an Beweglichkeit und macht nicht nur die Versuche in engen Röhren, sondern auch die an Adhäsionsplatten unsicher.

Guyton-Morveau (*Journ. de Phys.* 1773. 1. 168) theilt einige Versuche mit Platten von amalgamirtem Metalle mit. Sie führen auf $D = 4,60$.

Avogadro's (*Ann. Chim. Phys.* 1837. 409 ff.) Beobachtungen in kupfernen Haarröhrchen führen auf $D = 5,52$.

Wollte man diese Angaben mit den von Gay-Lussac und mir gefundenen Werthen für $m - 2n$ combiniren, so würde man für n unmögliche oder doch sehr unwahrscheinliche Werthe finden; aber weder Morveau's noch Avogadro's Versuche sind zahlreich und genau genug. Man muß, wenn man Röhren anwenden will, diese genau calibriren und von ihnen, so wie von den Adhäsionsplatten, mehrere von verschiedenen Metallen und Dimensionen besitzen, um den Einfluß des Quecksilbers auf die Metalle kennen und beseitigen zu lernen.

Eine bisher noch nicht angewendete Methode besteht in der Anwendung einer weiten oben verschlossenen, kurzen Röhre oder einer Schale, die man mit Quecksilber füllt, beim Umdrehen damit sperrt, und nun ganz wie eine Adhäsionsplatte von der Quecksilberfläche abzureißen sucht. Die Kraft, die hierbei zu überwinden ist, ist die Anziehungskraft der Quecksilbertheile gegen einander; und der Einfluß des Gefäßringes würde sich durch Rechnung oder durch die Vergleichung von verschiedenen Röhren eliminiren lassen. Dieses Verfahren ist bei allen Flüssigkeiten anwendbar und müßte auch, wenn es sich bewähren sollte, bei dem Wasser dieselben Resultate geben, wie die Adhäsionsplatten.

Wenn man einen Quecksilbertropfen in einer Glas- oder Metallschale stark erhitzt, so wird er, dem Augenscheine nach, der Kugel ähnlicher; der Berührungswinkel zwischen ihm und der Schale wird größer. Beim Glühen der Schale nimmt er vollkommen die Eigenschaften des Tropfens im Leidenfrost'schen Versuche an. Er siedet nicht; aber er rollt oder springt heftig hin und her, verdampft stark und wird dadurch immer kleiner. Sogar auf Silber und Kupfer behält er diese Bewegung eine Zeitlang bei, ohne sich mit ihnen zu amalgamiren. Nach einiger Zeit, vielleicht durch Vermittelung von Staubtheilchen, fixirt sich zuweilen das Quecksilber auf dem Metall, bleibt aber, wenn dieses fortwährend erhitzt wird, rund, zieht das Metall in sich hinein, und es bleibt zuletzt ein kugelnähnliches Amalgam zurück, das nur eine sehr kleine Berührungsfläche mit der Metallschale hat.

Kühlt sich dagegen das Metall, während das Quecksilber darauf rollt, ab, so zerfließt dieß, siedet und amalgamirt sich (s. *meine Cohäsionslehre* 1835, S. 128).

Das Verhalten des Quecksilbers in der glühenden Silberschale ist also ganz demjenigen des Wassers gleich, und in der That rührt es auch in beiden Fällen von denselben Ursachen her.

Der Leidenfrost'sche Versuch war lange Zeit ein Räthsel für die Physiker und ist auf die verschiedenste Weise erklärt worden. Die seltsamste Erklärungsweise verdanken wir aber Hrn. Boutigny, der in einem starken Oktavbände unter dem Titel: *Nouvelle branche de Physique ou études sur les corps à l'état sphéroïdal* 1847 (zweite Auflage) und in einer Menge von kleinen Aufsätzen eben nichts als den alten Leidenfrost'schen Versuch behandelt.

Den Zufall, der ihn diesen Versuch erst in späten Jahren kennen lehrte, erzählt er ganz eben so, wie die Compendien die Anekdoten von der Hängeleuchte und dem Apfel bei Galilei und Newton, und in der That ist seine Entdeckung, wenn auch der Versuch selbst bekannt war, nicht minder wichtig, als die der Gravitation. Der éta

sphèroïdal, d. h. die Tropfenform der Flüssigkeit in der heißen Schale, ist nichts geringeres, als ein neuer, den drei bekannten als vierter an die Seite zu stellender Aggregatzustand, in welchem die Gesetze der Wärmevertheilung ganz andere sind, als in den bisher bekannten. Der Tropfen hat eine ganz bekannte, dem Siedpunkte etwas nachstehende Temperatur. Er schwebt frei in der Luft, denn zwischen ihm und der Schale ist eine Abstofsung, welche die Berührung, das Zerfließen, auch jede chemische Einwirkung verhindert. Dieses Schweben wird bewiesen durch eine Kerze, welche man durch den Zwischenraum von Schale und Tropfen hindurch sieht, durch die Abwesenheit der chemischen Wirkung, durch die Unterbrechung, welche nach Peltier der galvanische Strom erleidet.

Eine so neue und wichtige Kraft, wie diese, läßt natürlich auch die wichtigsten Anwendungen auf die gesammte Naturwissenschaft zu, und wirklich erklärt Boutigny dadurch auch so ziemlich Alles, was den Physikern oder doch wenigstens ihm selbst unerklärlich schien, von den mikroskopischen Infusorien und Krystallen hinauf bis zu den meteorologischen Processen, von den Explosionen der Dampfkessel bis zur Entstehung der Himmelskörper.

Es ist nicht mehr als billig, daß wir bei dieser unermesslichen Wichtigkeit für die Theorie den Mangel an guten Beobachtungen mit Nachsicht beurtheilen müssen. Denn unter diesen finden wir wohl einige hübsche Collegienversuche, einige Modificationen, alte, dem Physiker längst bekannte Beobachtungen, aber auch nicht eine, die uns eine bisher unbekannte Seite der Erscheinung darbieten könnte.

Der Leidenfrost'sche Versuch erscheint so seltsam, weil ein *oberhalb* der erhitzten Körper befindlicher Tropfen die Einwirkung der Wärme so lange widersteht. Aber die Luftströmung, welche die Fortpflanzung der Wärme nach oben so sehr erleichtert, findet in dem Versuche nicht statt. Die Entwicklung des Dampfes selbst verhindert die Mittheilung der Wärme durch die Luft und beschränkt daher

auch die von der Schale ausgehende Strahlung, welche keine gröfsere Wirkung ausüben kann, als wenn der Tropfen seitwärts an einem Glasstäbchen hinge. Die Berührung des Tropfens und der Schale kommt dabei wenig in Betracht; denn diese findet nur in einer sehr kleinen und beständig wechselnden Fläche statt und bei einem kleinen Tropfen auch nur in sehr kurzem Zeitraume, indem er durch die starke Entwicklung des Dampfes gehoben, beständig auf der heifsen Unterlage umherhüpft. Kleine Tropfen erhalten sich daher auch verhältnifsmäfsig länger als grofse, ehe sie verdampft sind.

Dafs die Verdampfung das wichtigste Element im Leidenfrost'schen Versuche ist, geht schon aus der keine Ausnahme erleidenden Regel hervor, dafs die Temperatur, bei welcher die Erscheinung eintritt, ausschliesslich abhängig ist von dem Siedpunkte der Flüssigkeit. Sie tritt fast bei 0° ein, wenn der Siedpunkt sehr niedrig ist, und erst in der Nähe der Glühhitze, wenn er, wie bei dem Quecksilber, sehr hoch ist. Die Zersetzung, welche viele der mit heifsen Körpern in Berührung tretenden Flüssigkeiten erleiden, so wie überhaupt die chemischen Eigenschaften derselben, modificiren die Erscheinungen nur wenig, welche sämtlich nur Resultate der Verdampfung sind oder der durch die Verdampfung hervorgerufenen Bewegung.

VI. Ueber die Wärme-Entwicklung bei Verbindung von Körpern mit Sauerstoff und Chlor; von Thomas Andrews.

(Schluss von S. 50.)

III. Verbindungen mit Chlor.

Die meisten der in diesem Abschnitt beschriebenen Versuche wurden mit trockenem Chlorgase angestellt. Die zu verbindende Substanz, eingeschlossen in ein zugeschmolze-

nes und sehr zerbrechliches Glaskügelchen, wurde zunächst in das Glasgefäß gebracht, welches das Gas aufnehmen sollte. Dann wurde dieses Gefäß durch Verdrängung mit reinem und trockenem Chlor gefüllt und darauf mit einem trocknen Kork verschlossen, durch welchen eine kleine, nach außen in eine kapillare Spitze auslaufende Glasröhre ging. Nachdem das Chlor die Temperatur der äußeren Luft erlangt hatte, wurde die kapillare Oeffnung hermetisch versiegelt. Während dieser Zeit wurde die Oberfläche des Korks durch das Chlor angegriffen; allein sorgfältige Versuche erwiesen, daß die hernach vom Kork absorbirte Menge des Gases ganz unbedeutend war, wenigstens während der Dauer des Versuchs.

Das so vorbereitete Glasgefäß wurde in ein Kupfergefäß gebracht, welches als Calorimeter diente und dem zu den Versuchen über die Gasverbindungen angewandten ähnlich, jedoch kleiner als dieses war. Dieß Calorimeter wurde wie zuvor in einem cylindrischen Gefäße von Weisblech aufgehängt. Ehe der Apparat in den Rotationscyliner gebracht wurde, bestimmte man die Temperatur des Wassers. Der ganze Apparat wurde dann rasch erschüttert, um das Glaskügelchen zu zerbrechen, hierauf sogleich in den Rotationscyliner versetzt und darin fünf und eine halbe Minute bewegt. Nachdem die Endtemperatur beobachtet worden, wurde die Rotation noch eine Minute fortgesetzt, und der Versuch nicht eher für genau gehalten, als bis das Thermometer hernach einen geringen Wärmeverlust anzeigte. Endlich wurde das Glasgefäß unter Wasser umgekehrt, die Capillarspitze der Röhre abgebrochen und das Gewicht des eingedrungenen Wassers (nach gehöriger Ajustirung der Niveaux) ermittelt. Die rückständige Luft betrug gemeinlich nicht mehr als ein oder zwei Procent des Ganzen, und war allemal frei von dem geringsten Chlorgeruch.

Die Bestimmung der bei Verbindung des Kaliums mit Chlor entwickelten Wärme hatte experimentelle Schwierigkeiten, welche eine Zeitlang unbesiegbar zu seyn schienen, zuletzt aber durch eine neue Form des Apparats überwun-

den wurden. Die Schwierigkeit entspringt hauptsächlich aus der Intensität der bei der Verbindung erzeugten Wärme, welche so groß ist, daß kein Glasgefäß ihr ohne Zerspringen widerstehen kann. Da ich früher beobachtet hatte, daß vollkommen trocknes Chlorgas in der Kälte nicht die geringste Wirkung auf Kupfer und Zink ausübt, so fiel mir bei, daß der Versuch vielleicht gelingen möchte, wenn zur Aufnahme des Chlors ein Messinggefäß statt des Glasgefäßes genommen würde. Wirklich gelang der Versuch vollkommen, als er mit der erforderlichen Vorsicht angestellt wurde. Das Chlor muß jedoch mit der größten Sorgfalt getrocknet seyn und das Messinggefäß durch aufgeschliffenen Deckel, ohne Dazwischenkunft von Leder, verschlossen werden. Der Apparat ist in Fig. 6, Taf. I abgebildet. Im Deckel *b* sitzen zwei Kupferröhren, mittelst welcher das Gefäß mit Chlor gefüllt wird. Es wird an seinem Ort mittelst einer Kuppelschraube *c* befestigt. Sobald die Luft durch den Strom von Chlor ausgetrieben ist, werden die Enden der Kupferröhren durch kleine Kupferstifte verschlossen, die durch Kautschuck-Ueberzüge festgehalten werden. Beim Füllen des Messinggefäßes mit Gas wurden zwei ähnliche Glasgefäße mit demselben verbunden, einem auf jeder Seite, so daß sie sich durch denselben Gasstrom füllten; und die Reinheit des in dem intermediären Messinggefäß enthaltenen Chlors wurde durch Analyse des in den beiden andern Gefäßen befindlichen Gases ermittelt.

Die zur Verbindung bestimmte Substanz wurde allemal in bedeutendem Ueberschuß angewandt; und durch die beständige Bewegung ging das Chlor in sehr kurzer Zeit gänzlich in die Verbindung ein.

Die aus directer Beobachtung hergeleitete Formel für die bei diesem Apparat erforderliche Berichtigung des wärmenden oder abkühlenden Einflusses der Luft war (wenn *a* wie zuvor den Unterschied der Temperaturen des Apparats und der Luft ausdrückt) die folgende:

$$V = \mp m (a \pm 0^{\circ},5) 0^{\circ},01.$$

Beim Gebrauche dieser Formel ward angenommen, daß der Apparat eine Minute lang die Anfangstemperatur und drei Minuten lang die Endtemperatur besaß.

Kalium und Chlor.

In den folgenden Tafeln bezeichnet *M* das Volum des (trocknen) Chlors in Cubikcentimetern.

	1	2	3	4
<i>M</i>	80,3 C.C.	80,4	80,6	80,4
<i>B</i>	30',00	29,63	29,48	29,12
<i>T</i>	8°,6	12°,4	12°,8	10°,8
<i>E</i>	1°,5	1°,5	1°,9	1°,6
<i>J</i>	3°,00	2°,95	2°,92	2°,86
<i>Jc</i>	3°,01	2°,96	2°,95	2°,88
<i>W</i>	215,4 Grm.	218,3	218,4	220,4
<i>V</i>	23,8 Grm.	23,8	23,8	23,8

Hieraus

9218	9374	9380	9344
------	------	------	------

Wir haben also für die Wärme entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Chlor mit Kalium . . . 9329

einem Gramm Chlor mit Kalium . . . 2943

einem Gramm Kalium mit Chlor . . . 2655

einem Aequivalent Chlor mit Kalium 13008

Das angenommene Aequivalent Chlor ist sein Atomgewicht gegen das von Sauerstoff = 1.

Zinn und Chlor.

	1	2	3	4
<i>M</i>	132,2 C.C.	143,1	135,1	140,4
<i>B</i>	30',03	30,03	30,03	29,90
<i>T</i>	10°,6	10°,8	12°,2	13°,2
<i>E</i>	0°,9	1°,3	1°,3	1°,3
<i>J</i>	2°,21	2°,47	2°,34	2°,28
<i>Jc</i>	2°,20	2°,48	2°,35	2°,29
<i>W</i>	144,4 Grm.	136,0	132,9	144,4
<i>V</i>	22,5 Grm.	22,5	22,5	22,5

Hieraus

2874	2843	2803	2857
------	------	------	------

Mithin erhalten wir für die Wärme, entwickelt bei Verbindung von

einem Liter Chlor mit Zinn . . . 2844

einem Gramm Chlor mit Zinn . . . 897

einem Gramm Zinn mit Chlor . . . 1079

einem Aequivalent Chlor mit Zinn . . 3966

Die bei dieser Reaction gebildete Verbindung war Sn Cl_2

Antimon und Chlor.

	1	2	3	4
<i>M</i>	126,3 C.C.	149,6	137,6	131,5
<i>B</i>	29°,09	30,28	30,06	30,08
<i>T</i>	4°,5	6°,7	9°,1	8°,1
<i>E</i>	1°,1	1°,9	1°,4	1°,4
<i>J</i>	2°,21	2°,74	2°,40	2°,32
<i>Jc</i>	2°,21	2°,77	2°,41	2°,33
<i>W</i>	128,6 Grm.	124,8	127,6	131,6
<i>V</i>	21,8 Grm.	21,9	21,1	19,5
Hieraus:	2739	2748	2680	2743

Die bei diesen Versuchen gebildete Verbindung war eine starre krystallinische, leicht schmelzbare. Auf Zusatz von Wasser entstand ein weißer unlöslicher Niederschlag. Als aber statt des Wassers eine Lösung von Weinsäure genommen ward, löste sich der zuerst entstandene Niederschlag vollkommen wieder auf. Es war daher Antimonchlorid Sb Cl_3 . Das von R. Rose beschriebene Hyperchlorid bildete sich nicht in merklicher Menge.

Wir erhalten also für die Wärme entwickelt bei Verbindung von

einem Liter Chlor mit Antimon . . . 2726

einem Gramm Chlor mit Antimon . . 860

einem Gramm Antimon mit Chlor . . 707

einem Aequivalent Chlor mit Antimon 3804

Arsen und Chlor.

	1	2	3	4
<i>M</i>	138,7 C.C.	145,1	150,0	134,1
<i>B</i>	29°,40	29°,45	29°,92	30°,08
<i>T</i>	6°,9	7°,0	6°,3	10°,6
<i>E</i>	1°,7	1°,7	1°,4	0°,8
<i>J</i>	1°,90	1°,93	2°,06	1°,78
<i>Jc</i>	1°,93	1°,96	2°,07	1°,77
<i>W</i>	132,6 Grm.	140,2	134,9	141,8
<i>V</i>	21,1	21,1	21,1	22,5
Hieraus:	2230	2271	2202	2227

Die gebildete Verbindung war flüssig und zersetzte sich auf Zusatz von Wasser in Chlorwasserstoffsäure und arsenige Säure, ohne Bildung einer Spur von Arsensäure. Sie war daher Arsenikchlorid $AsCl_3$.

Wir haben also für die Wärme entwickelt beim Verbinden von

einem Liter Chlor mit Arsen . . 2232

einem Gramm Chlor mit Arsen . . 704

einem Gramm Arsen mit Chlor . . 994

einem Aequivalent Chlor mit Arsen . . 3114

Quecksilber mit Chlor.

Dieses Metall verbindet sich langsamer als irgend eins der vorhergehenden mit Chlor. Es waren 10 Minuten erforderlich, um die gesammte, bei der Verbindung entwickelte Wärme zu erhalten.

	1	2	3
<i>M</i>	119,2 C.C.	120,1 C.C.	139,5 CC.
<i>B</i>	29°,64	29°,64	29°,25
<i>T</i>	11°,6	11°,7	11°,5
<i>E</i>	0°,9	0°,9	1°,1
<i>J</i>	1°,81	1°,88	2°,01
<i>Jc</i>	1°,83	1°,90	2°,04
<i>W</i>	139,1 Grm.	137,0 Grm.	140,8 Grm.
<i>V</i>	22,6 Grm.	22,6 Grm.	22,6 Grm.
Hieraus:	2611	2658	2547

Die bei dieser Reaction zuerst gebildete Verbindung ist wahrscheinlich das Chlorid, $HgCl$; allein durch die Einwirkung des überschüssigen Quecksilbers wird späterhin eine Portion desselben in Chlorür, Hg_2Cl , verwandelt.

Wir haben also für die Wärme-Entwicklung beim Verbinden von

einem Liter Chlor mit Quecksilber . . 2605

einem Gramm Chlor mit Quecksilber . . 822

einem Aequivalent Chlor mit Quecksilber 3633

Phosphor und Chlor.

<i>M</i>	145,4 C.C.	144,6 C.C.
<i>B</i>	29°,85	29°,85
<i>T</i>	11°,5	11°,3
<i>E</i>	0°,6	1°,3

<i>J</i>	1°,62	1°,62
<i>Jc</i>	1°,61	1°,63
<i>W</i>	143,2 Grm.	140,5 Grm.
<i>V</i>	23,2 Grm.	23,2 Grm.
Hieraus:	1924	1926

Die gebildete Verbindung war das starre Chlorid, PCl_3 , begleitet von einer geringen Menge des Chlörürs, PCl_2 . Diese Versuche mit Phosphor und Chlor können nur als unvollkommene Annäherungen betrachtet werden.

Wir erhalten sonach für die Wärme, entwickelt beim Verbinden von

einem Liter Chlor mit Phosphor . . .	1925
einem Gramm Chlor mit Phosphor . . .	607
einem Gramm Phosphor mit Chlor . . .	3422?
einem Aequivalent Chlor mit Phosphor	2683

Zink und Chlor.

Da trocknes Chlorgas bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf Zink ausübt, so war es nöthig, etwas Wasser in das Gefäß zu schütten, in welchem die Reaction stattfinden sollte. Bei dem so vorgerichteten Versuch sind jedoch zwei verschiedene Wärmequellen da, nämlich das Verbinden des Zinks mit Chlor und dann das Lösen der gebildeten Verbindung. Um den Betrag der letzteren zu bestimmen, wurde ein Versuch für sich angestellt; nach Abziehen der erhaltenen Wärme von der gesammten beim ersten Versuch blieb dann der Temperatur-Anwuchs, welcher dem chemischen Verbinden zukam. Durch Wirkung des überschüssigen Zinks auf die Lösung bildete sich immer eine geringe Menge von Zinksubchlorid. Es würde die Resultate etwas zu hoch machen, allein ich hatte keine Mittel, den Betrag genau zu bestimmen. Die Chlormenge, welche bei jedem Versuch in Verbindung trat, wurde durch Fällung der (zur Lösung des Subchlorids zuvor mit Salpetersäure versetzten) Lösung mit salpetersaurem Silberoxyd und Wägung des Silberchlorids bestimmt. Der Apparat war bedeutend größer als der zu den vorhergehen-

den Versuchen angewandte. In der folgenden Tafel bezeichnet *M* das Gewicht des Chlorsilbers.

<i>M</i>	2,911 Grm.	3,140	2,793
<i>T</i>	16°,1	15°,0	14°,2
<i>E</i>	1°,0	1°,7	1°,3
<i>J</i>	2°,79	3°,10	2°,60
<i>Jc</i>	2°,78	3°,12	2°,60
<i>W</i>	380,0 Grm.	365,3	399,7
<i>V</i>	27,5 Grm.	27,5	27,5
Hieraus:	1577	1580	1610

Bei zwei Versuchen wurde für die Wärme, welche bei Auflösung des Zinkchlorids entstand, die Zahl 162 erhalten; wird diese von der mittleren Zahl 1589 abgezogen, so bleibt für die Verbindungswärme 1427.

Wir haben also für die Wärme, entwickelt bei der Verbindung von

einem Liter Chlor mit Zink . . .	4524
einem Gramm Chlor mit Zink . . .	1427
einem Gramm Zink mit Chlor . . .	1529
einem Aequivalent Zink mit Chlor .	6309 ')

Kupfer und Chlor.

Die Versuche mit Kupfer waren in jeder Hinsicht denen mit Zink ähnlich, nur dafs das Chlor nicht nach Gewicht, sondern nach Volum bestimmt wurde.

<i>M</i>	246,0 C.C.	241,5	233,5	246,4
<i>B</i>	29°,53	29,73	29,56	29,56
<i>T</i>	17°,8	18,9	18,4	19,3
<i>E</i>	0°,6	0,6	0,7	0,7
<i>J</i>	1°,71	1,62	1,63	1,67
<i>Jc</i>	1°,71	1,62	1,63	1,67
<i>W</i>	371,3 Grm.	382,1	382,8	382,7
<i>V</i>	27,3 Grm.	27,3	27,3	27,3
Hieraus:	3037	2927	3061	2950

Die aus der Auflösung der Verbindung entspringende Wärme, bezogen auf ein Liter Chlor als Einheit, fand sich gleich 260 Einheiten.

- 1) Diese Resultate sind fast identisch mit denen, welche ich früher durch einen von dem beschriebenen wenig abweichenden Proceß erhielt (*Transact. of the Royal Irish Acad.* XIX. 406. — Ann. Bd. 59. S. 428).

Wir haben also für die Wärme, entwickelt beim Verbinden von

einem Liter Chlor mit Kupfer . . .	2734
einem Gramm Chlor mit Kupfer . . .	859
einem Gramm Kupfer mit Chlor . . .	961
einem Aequivalent Chlor mit Kupfer .	3805

Die Resultate aller vorübergehenden Versuche sind in der folgenden Tafel enthalten. Aus den in der Note angegebenen Gründen habe ich als Ausdruck für die bei Verbrennung der Kohle entstehende Wärme die Zahl 7900 angenommen; auch habe ich aus einem früheren Aufsatz die Zahlen hinzugefügt, welche der bei Verbindung von Eisen und Chlor entwickelten Wärme entsprechen.

Sauerstoffverbindungen.

	Für Sauerstoff		Substanz
	1 Liter	1 Grm. od. Aequiv.	1 Grm.
Wasserstoff	6072	4226	33808
Kohlenoxyd	6114	4255	2431
Sumpfgas	4716	3278	13108
Oelbildendes Gas	5005	3483	11942
Alkohol	4716	3282	6850
Kohle	4256	2962	7900
Schwefel	3315	2307	2307
Phosphor	6479	4509	5747
Zink	7710	5366	1301
Eisen	5940	4134	
Zinn	6078	4230	
Zinnoxidul	6249	4349	521
Kupfer	3440	2394	
Kupferoxydul	3288	2288	256

Chlorverbindungen.

	Für Chlor			Substanz
	1 Liter	1 Grm.	1 Aequiv.	1 Grm.
Kalium	9329	2943	13008	2655
Zinn	2844	897	3966	1079
Antimon	2726	860	3804	707

Arsen	2232	704	3114	994
Quecksilber	2605	822	3633	
Phosphor	1925	607	2683	3422?
Zink	4524	1427	6309	1529
Kupfer	2734	859	3805	961
Eisen	2920	921	4072	1745

Schon aus einem flüchtigen Blick auf obige Zahlen wird erhellen, daß die bei der Verbindung verschiedener Metalle mit Chlor oder Sauerstoff sich entwickelnde Wärme sehr verschieden ist, bei den Chlorverbindungen von 3114 bis 13008 Einheiten für jedes Chlor-Aequivalent schwankt. Andererseits ist zwischen den Wärmemengen, die ein und dasselbe Metall bei Verbindung mit Sauerstoff und Chlor entwickelt, eine allgemeine Aehnlichkeit vorhanden. So liefert *Eisen* 4134 Einheiten bei Verbindung mit Sauerstoff, und 4072 bei der mit Chlor; *Antimon* 3817 mit Sauerstoff (Dulong) und 3804 mit Chlor; *Zinn* 4230 mit Sauerstoff, und 3966 mit Chlor. Beim *Zink* ist die Uebereinstimmung geringer, und beim *Kupfer* die Abweichung bedeutend; dieß kann jedoch davon herrühren, daß die Chlorverbindungen dieser Metalle nach jedem Versuch im Zustande wässriger Lösungen erhalten wurden. Die Bestimmung der Wärme, die bei Verbrennung des *Kaliums* in Sauerstoffgas entwickelt wird, würde viel Licht auf diese Frage werfen. Das einzige nicht metallische Element, das untersucht wurde, ist Phosphor, und dieß gab bei Verbindung mit Sauerstoff fast zwei Mal so viel Wärme als bei der mit Chlor.

Es kann von Interesse seyn zu untersuchen, ob die im Vorhergehenden beschriebenen Wärmewirkungen im Zusammenhang stehen mit denen, welche entstehen, wenn Verbindungen derselben Körper auf nassem Wege auf einander reagiren. Ein solcher Vergleich ist aber schwierig und vieler Unsicherheit ausgesetzt, weil während der Bildung dieser Verbindungen manche intermediäre Reactionen stattfinden können. Es giebt jedoch zwei Fälle, die einen sol-

chen Vergleich gestatten, und es wird daher interessant seyn, dieselben kurz anzuführen.

Ich habe anderswo gezeigt, dafs, wenn eine und dieselbe Base eine andere aus irgend einer ihrer neutralen Verbindungen vertreibt, eine gleiche Wärme-Entwicklung stattfindet ¹⁾; und in einem kürzlich der K. Gesellschaft vorgelesenen Aufsatz habe ich mich bemüht, ein ähnliches Princip auf die Substitutionen eines Metalls durch ein anderes auszudehnen, habe auch die in manchen derartigen Reactionen entwickelte Wärme gemessen. Für meinen jetzigen Zweck ist es nur nöthig, zwei dieser Resultate anzuführen, nämlich die Wärme, die bei Ersetzung eines Aequivalents Zinkoxyd für Kupferoxyd entsteht (358 Einheiten) und die, welche bei ähnlicher Ersetzung von metallischem Zink für metallisches Kupfer frei wird (3435 Einheiten). Nach der gewöhnlichen Ansicht über die Constitution der Salze und ihrer Lösungen müßte die Wärme, welche bei Fällung von metallischem Kupfer durch Zink entwickelt wird, gleich seyn dem Unterschiede der Wärmemengen, die bei Verbindung von respective Zink und Kupfer mit Sauerstoff entbunden werden, hinzugesetzt die Wärme, die aus der Substitution des Zinkoxyds für Kupferoxyd entspringt. Diefß setzt die Richtigkeit des Satzes voraus (welchen zu erweisen ich mich in anderen Untersuchungen bemühte, und welcher auch von selbst einleuchtet), dafs, wenn im Laufe einer chemischen Reaction die Bestandtheile einer Verbindung von einander getrennt werden, dadurch eine Wärmemenge absorbirt wird, die gleich ist der, welche entwickelt seyn würde, wenn dieselben Substanzen in Verbindung träten.

Nehmen wir die Zahlenwerthe, so haben wir:

$Zn + O$	5366
$Cu + O$	2394
$(Zn + O) - (Cu + O)$	2972
Ersetzung von ZnO für CuO in den Kupfersalzen	353
	3325

1) *Philosoph. Transact. f. 1844, p. 21 (Ann. Bd. 66, S. 31.)*

Diese Zahl 3325 sollte demnach die Wärme repräsentiren, welche bei Ersetzung des Kupfers durch metallisches Zink entsteht. Die wirklich durch den directen Versuch erhaltene Zahl war 3435, eine vortreffliche Annäherung, wenn man alle variirenden Umstände der einzelnen Versuche in Betracht zieht.

Andrerseits haben wir bei Verbindung von Chlor mit Zink und Kupfer

	trockne Verbindung,	gelöste Verbindung.
$Zn + Cl$	6309	7025
$Cu + Cl$	3805	4167
	<hr/> 2504	<hr/> 2858

Keine dieser Zahlen stimmt mit der, welche zuvor für die bei Ersetzung des Kupfers durch Zink entwickelte gegeben ward. Die Wärmewirkungen sind daher der Hypothese, daß die Metallchloride als solche in den Lösungen existiren, nicht günstig.

Indem ich diese Bemerkungen mache, wünsche ich ihnen nicht mehr Wichtigkeit beizulegen als sie verdienen. Von der Unsicherheit der Schlüsse in einer so neuen und schwierigen Untersuchung bin ich vollkommen überzeugt. Allein da die bei chemischen Reactionen entwickelte Wärme als ein Maafs der ins Spiel gesetzten Kräfte betrachtet werden kann, so hielt ich es für geeignet, auf die vorstehenden Fälle hinzuweisen, wenn auch nur, um die Aufmerksamkeit auf die innigen Beziehungen dieser Untersuchungen mit den interessantesten Fragen der Molecular-Chemie hinzulenken.

VII. *Untersuchung des Verhaltens von Eisen und Zink gegen die Schwefelsäure und ihre Verbindungen; von Albert d'Heureuse.*

So vielfach die Schwefelsäure und ihre Verbindungen nach ihrem ganzen Verhalten, besonders aber in Bezug auf ihre

Bildung, Zusammensetzung und Gestalt, Gegenstand der ausgezeichnetsten und für die Theorie, so wie für die Praxis wichtigsten Untersuchungen der Chemie geworden sind, so unvollkommen scheint eine Reihe von Veränderungen bekannt zu seyn, welche in den schwefelsauren Salzen durch Einwirkung einiger Metalle hervorgerufen werden. Mir wenigstens ist es nicht gelungen, hierüber andere Andeutungen aufzufinden, als solche, welche nur ganz allgemein die Existenz jener Zerlegungen berichten.

Berthier erwähnt in dem *Traité des essais par la voie sèche* der Zersetzung der schwefelsauren Salze durch fünf Metalle nur in folgenden Worten ¹⁾: *Les métaux très oxidables, le manganèse, le fer, le zinc, l'antimoine, l'étain décomposent les sulphates à la chaleur rouge: „il en résulte de produits variés.“* An einer andern Stelle des Buches wird der Zerlegung des schwefelsauren Natrons durch Eisen und Zink gedacht und auf die Art der Einwirkung dieser Metalle etwas näher eingegangen. Doch habe ich das dort Ausgesprochene nicht vollkommen mit den Resultaten meiner Versuche übereinstimmend gefunden, wie ich später bei der Zersetzung jenes Salzes zeigen werde. Einzelner an verschiedenen Orten aufgeführter Thatsachen, welche in dies Gebiet gehören, werde ich geeigneten Ortes Erwähnung thun.

Von der großen Menge von Zerlegungen, welche die Schwefelsäure und ihre Verbindungen durch jene Metalle erleiden, habe ich diejenigen genauer untersucht, welche durch das Verhalten von Eisen und Zink zu der wasserfreien Schwefelsäure, so wie zu ihren neutralen Verbindungen mit den wichtigsten Alkalien und Erden entstehen. Besonders habe ich das Verhalten des Eisens mittelst quantitativer Untersuchungen möglichst genau kennen zu lernen mich bemüht und eine unerwartete Mannigfaltigkeit in demselben beobachtet.

1) *Traité des essais par la voie sèche* I, 561.

I. Ueber das Verhalten der wasserfreien Schwefelsäure gegen Eisen und Zink.

Bei nicht erhöhter Temperatur findet keine Einwirkung der wasserfreien Schwefelsäure und ihrer Dämpfe auf Eisen oder Zink statt¹⁾. Dagegen bedeckt sich feiner Eisendrath, in einer Glasröhre über der Lampe mit doppeltem Luftzuge möglichst stark erwärmt, in den Dämpfen der wasserfreien Säure mit einer schwarzen Haut, die von erwärmter Salzsäure mit gelber Farbe und deutlicher Schwefelwasserstoff-Entwicklung aufgelöst wird, mithin aus einem Oxyde neben Schwefeleisen besteht.

Eine vollständigere Zerlegung der wasserfreien Schwefelsäure wurde durch Anwendung einer höheren Temperatur auf folgende Art erreicht: In einen geräumigen Porzellantiegel wurde ein kleinerer gestellt, welcher kurze Stücke von feinem Eisendraht enthielt; dieser letztere Tiegel aber stand auf einem andern, mit schwefelsaurem Wismuthoxyd angefüllten. Hierauf wurde der grössere Tiegel mit einem Deckel und einem Gemenge aus Thon und Bleioxyd verschlossen, welches erhitzt in ein schwer schmelzbares Glas übergeht, und etwa eine halbe Stunde in einem Windofen in Rothglühhitze erhalten.

Hierdurch zerfällt das schwefelsaure Wismuthoxyd in Wismuthoxyd und in Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, die letzteren aber wurden durch das Eisen zerlegt, dessen Verbindung dann theils als eine blasig geschmolzene Masse sich auf dem Boden des Tiegels befand, theils noch baumartig und halbgeflossen erhalten wurde. Die Farbe war metallisch grau, an der Oberfläche bisweilen gelblich oder schön dunkelblau. Im Bruche erschien die Masse bronzefarben und dem Schwefeleisen ähnlich, welches zur Schwefelwasserstoff-Entwicklung dient. Fein gepulvert, wurde sie vom Magnete angezogen und löste sich in kalter verdünnter Salzsäure binnen mehreren Tagen nur theilweise und ohne bemerkliche Gasentwicklung mit der Farbe des Eisenchlorids auf. Erwärmte Salzsäure trieb sogleich Schwefel-

1) *The quarterly Journal of Science, Literature and Art.* XXI, 176.

Poggendorff's Annal. Bd. LXXV.

wasserstoff aus, löste das Pulver aber nur sehr schwierig vollständig.

Es hatte hiernach das Eisen sowohl Schwefel als Sauerstoff aufgenommen, und es war nun zu untersuchen, welches Oxyd und Sulphuret des Eisens sich gebildet hatte, und ob die Elemente der Schwefelsäure sich in der Verbindung in gleichen Verhältnissen wiederfinden würden.

Eine qualitative Bestimmung, ob die gebildete Verbindung neben Eisenoxyd auch Oxydul enthalte, liefs sich nicht anstellen, indem bei gleichzeitiger Gegenwart von Schwefeleisen bei der Auflösung in Salzsäure dies theils schon für sich Eisenchlorür lieferte, theils durch das sich entwickelnde Gas eine Desoxydation veranlassen mußte. Es wurden, als behufs einer quantitativen Untersuchung, die Versuche mit einigen Vorsichtsmafsregeln wiederholt.

Da die Verbindung sich nur überaus schwer vollständig in Säuren auflöste, so mußte eine Bestimmung des darin enthaltenen Metalls durch Wägen der wirklich angewendeten Menge desselben vor dem Versuche viel genauer und leichter anzustellen seyn, als die Berechnung sie aus dem gefällten Oxyde ergeben konnte.

Es wurde hierzu der Tiegel für sich und mit dem hineingelegten Eisen gewogen und nach dem Versuche die gesamte Gewichtszunahme gefunden, der Gehalt an Schwefel aber später noch besonders bestimmt.

Um genaue Resultate zu erhalten, mußte der kleine mit dem Eisen angefüllte Tiegel vor der Gewichtsvermehrung durch Wismuthoxyd, welches aus der schmelzenden Masse herausgeschleudert wird, durch Hineinstellen in einen gröfseren geschützt werden; und es wurde ferner noch ein kleiner Verlust der Eisenverbindung durch ein schwaches Sprützen, welches an derselben bemerkt worden war, durch ein lose übergedecktes und tarirtes Platinblech vermieden.

Um endlich eine möglichst vollständige Zerlegung der Schwefelsäure zu erreichen, war es noch nöthig, den Tiegel, in dem das Eisen sich befand, ziemlich geräumig und die Drahtstückchen, ganz locker darin geschichtet, nicht zu

klein, anzuwenden, indem sonst eine Einwirkung an der Oberfläche früher erfolgte, als in den übrigen Theilen, und durch das Zusammenschmelzen der entstandenen Verbindung die letzteren der Einwirkung der Dämpfe entzogen wurden.

Wurden die Versuche in dieser Art angestellt, so gaben:

1) 1,0295^{gr} Eisen 1,4725^{gr} der Verbindung, welche also 69,92 Proc. an Metall enthalten.

2) 1,047^{gr} Eisen 1,501^{gr} der Verbindung, worin 69,75 Proc. Metall.

3) 1,782^{gr} Eisen 2,557^{gr} mit 69,70 Proc. Eisen.

4) 1,538^{gr} Eisen 2,204^{gr} mit 69,77 Proc. Eisen.

Zur Bestimmung des aufgenommenen Schwefels wurde eine gewogene Menge, fein gepulvert, mit salpetersaurem Kali und kohlensaurem Natron gemengt, geschmolzen und die Menge der entstandenen Schwefelsäure durch Chlorbaryum bestimmt. So wurden erhalten aus:

1) 1,685^{gr} der Verbindung, die 69,77 Proc. Metall enthalten, 1,3265^{gr} schwefelsauren Baryts, denen 0,182^{gr} Schwefel entsprechen;

2) 1,8205^{gr}, mit 69,70 Proc. Eisen, 1,437^{gr} schwefelsauren Baryts, in denen 0,197 Schwefel enthalten sind.

Also in 100 Theilen der Verbindung fanden sich:

	1.	2.
Eisen	69,77	69,70
Schwefel	10,80	10,82
Sauerstoff	19,43	19,48

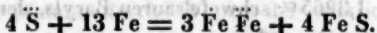
Die Berechnung ergibt, daß die Verbindung den Schwefel in Gestalt des Einfach-Schwefeleisens (Fe S) enthalte; denn für jede andere Annahme ergibt das übrig bleibende Eisen zu dem Sauerstoff der Verbindung keine möglichen Verhältnisse. Ferner ist Eisenoxyduloxyd gebildet.

In 100 Theilen nämlich finden sich:

	1.	2.		
	Gefunden.	Berechnet.	Gefunden.	Berechnet.
Schwefeleisen	29,7		29,71	
Eisen	50,87	50,87	50,81	50,81
Sauerstoff	19,43	19,37	19,48	19,35

Es ist jedoch nicht zu übersehen, daß in der Verbindung sich die Elemente der Schwefelsäure in einem andern Verhältniß, als in dieser finden, indem ein Ueberschuß an Sauerstoff vorhanden ist. Die Ursache muß wohl bei der hohen Temperatur, die zu den Versuchen nöthig war, in einer Zerlegung der Schwefelsäure in Sauerstoff und schweflige Säure gefunden werden. Aus einem solchen Gemenge scheint aber nach diesen Versuchen vorzugsweise der Sauerstoff von glühendem Eisen aufgenommen zu werden. Da nun Eisen in Sauerstoff verbrannt, nach Mitscherlich ¹⁾, nur Oxyduloxyd bildet, so konnte durch diese Umstände nur die quantitative, nicht aber die qualitative Zusammensetzung der Verbindung geändert werden.

Hiernach erscheint es unzweifelhaft, daß ohne eine vorhergehende Zerlegung durch die Wärme die Schwefelsäure bei hoher Temperatur in folgender Art durch das Eisen zerlegt werde:



Die entstandene Verbindung des Eisens würde in 100 Theilen enthalten:

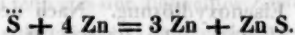
13 Fe	69,47	3 Fe Fe	66,42
12 O	18,32	4 Fe S	33,58
4 S	12,21		

Schon der procentische Gehalt des Eisens in den oben aufgeführten vier Versuchen zeigt, daß eine solche Zusammensetzung bei keinem derselben erreicht wurde, obgleich die Unterschiede zwischen den gefundenen Eisenmengen und der berechneten, wegen des ähnlichen Atomgewichts sich entsprechender Verhältnisse von Schwefeleisen und Eisenoxyduloxyd, nur gering sind.

Wird Zink auf dieselbe Weise den Dämpfen der wasserfreien Schwefelsäure ausgesetzt, so verwandelt es sich in ein Pulver, dessen Farbe grünlich gelb ist, und welches mit Essigsäure digerirt, an diese Zinkoxyd abgiebt, dage-

1) Poggendorff's Annalen, 15. 632.

gen mit Salzsäure behandelt, Schwefelwasserstoff entwickelt, also ein Gemenge von Zinkoxyd und Schwefelzink darstellt:



II. Ueber das Verhalten der schwefelsauren Alkalien gegen Eisen und Zink.

A. Schwefelsaures Kali.

Wird schwefelsaures Kali mit überschüssigem, fein zertheiltem *Eisen* nur kurze Zeit in einem Windofen einer mäßigen Rothglühhitze ausgesetzt, so findet eine Zersetzung der Schwefelsäure statt, und zwar eine so vollständige, daß die wässrige, filtrirte und mit Chlorwasserstoffsäure gesättigte Lösung nicht im Mindesten von einer Chlorbariumlösung getrübt wird. Die beim Glühen erhaltene Masse ist schwärzlich, etwas porös, und zeigt, wenn nicht sehr viel Eisen hinzugesetzt war, durchaus keine metallischen Theile mehr; sie löst sich in Salzsäure mit gelber Farbe und Schwefelwasserstoff-Entwicklung auf, zeigt aber weder für sich noch beim Anhauchen den mindesten Geruch nach jenem Gase, enthält mithin kein Sulphuret des Kali's, sondern Schwefeleisen. Durch Behandlung mit kaltem Wasser wird unter geringer Wärme-Entwicklung eine schön dunkelgrüne, stark alkalische Lösung erhalten, die allmähig, besonders an der Luft und schneller noch durch Schütteln mit vieler Kohle entfärbt wird. Eine mit heißem Wasser bereitete Lösung ist braungelb und beim Erkalten dunkelgrün.

So fand sich also stets das aufgelöste Kali durch ein Sulphuret des Eisens gefärbt, von welchem letzteren die später anzuführenden Analysen zeigen, daß es das Einfach-Schwefeleisen (FeS) war. Um nun zu entscheiden, ob die Schmelzung desselben mit dem Kali diese Erscheinung bedinge oder nicht, wurde frisch gefälltes Schwefeleisen durch mehrmalige Decanthation mit Wasser schnell ausgewaschen, und mit Kalilauge behandelt. Auch diese nahm kalt sogleich eine tief dunkelgrüne Farbe an, welche durch Fil-

triren kaum ein wenig vermindert wurde. Eine heisse und filtrirte Lösung erschien dunkel braungelb, verdünnt nicht unähnlich einer Eisenoxydlösung. Nach dem Erkalten war jene fast schwarz, diese schön grün. Bei abwechselndem Erwärmen und Erkalten traten die gelbe und grüne Farbe stets wieder hervor, und dieser Farbenwechsel liefs sich im verschlossenen Gase sehr oft ohne Fällung wiederholen. Diese tritt ein, wenn die grüne Flüssigkeit mit einer sehr concentrirten Kalilösung einige Zeit hindurch gekocht wird; übrigens ist die Menge des aufgelösten Schwefeleisens auch bei einer sehr intensiven Färbung nur gering.

Um zuvörderst einen Vergleich anstellen zu können zwischen der Einwirkung der Schwefelsäure auf Eisen, wenn dieselbe in freiem Zustande, und wenn sie mit Kali verbunden, war jetzt zu untersuchen, welches Sulphuret des Eisens und welches Oxyd sich bilden könne, wenn das schwefelsaure Kali im Ueberschusse vorhanden ist. Da, wie früher gezeigt, die Gegenwart von Eisenoxydul neben Schwefeleisen und Eisenoxyd nicht durch qualitative Untersuchung zu erkennen war, so mußte die Zusammensetzung der gebildeten Eisenverbindung durch quantitative Bestimmung gefunden werden; aber auch eine solche war unter den vorhandenen Verhältnissen nach den gebräuchlichen Methoden nicht anzustellen möglich, wie ich, da dieselben, oder ähnliche Umstände auch bei den übrigen untersuchten Zersetzungen eintreten, hier weitläufiger ausführen will.

Neben der Eisenverbindung befinden sich in dem erhaltenen Schmelzproducte Kali und unzerlegtes schwefelsaures Kali, welche die Oxydirbarkeit der übrigen Bestandtheile nicht ohne Veränderung derselben durch Auswaschen zu entfernen erlaubt. Eben so wenig aber konnten ohne eine solche vorherige Trennung die einzelnen Bestandtheile, besonders der Schwefel auf gewöhnliche Art durch Oxydierung mittelst Salpetersäure oder salpetersaurem Kali gefunden werden, da das Gemenge noch unzersetztes schwefelsaures Salz enthält, dessen Bestimmung aus einer andern Menge der Substanz, bei der mangelnden Homogenität derselben,

nicht zulässig war. Durch Ueberleiten von Chlor den Schwefel in Chlorschwefel zu verwandeln und als solchen überzudestilliren, um aus der bei seiner Zerlegung im feuchten Chlorgase entstehenden Schwefelsäure die Menge zu berechnen, war ebenfalls unmöglich, indem bei Gegenwart von Kali in der Mischung sich Chlorkalium und schwefelsaures Salz bilden müssen, wie dies auch Versuche, die mit schwefelsäurefreien Quantitäten angestellt wurden, ergaben.

So wenig hiernach eine directe Analyse über die Zusammensetzung der beim Schmelzen von schwefelsaurem Kali mit wenig Eisen entstehenden Verbindungen dieses Metalls Aufschluss geben konnte, so genau und leicht liefs sich dieselbe auf einem indirecten Wege ermitteln.

Es war nur nöthig, eine gewogene Menge Eisens mit einem bekannten Gewicht schwefelsauren Kali's in einem verschlossenen Porzellantiegel zu glühen und aus der Menge der unzerlegten Schwefelsäure die der verschwundenen durch Subtraction zu finden, und so durch Combination der Elemente der letzteren mit der Quantität des angewendeten Eisens zu erkennen, welche Verbindungen sich gebildet haben muften.

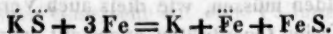
1) 3,4785 Grm. schwefelsauren Kali's wurden mit 2,448 Grm. feinen Eisendrahts geglüht, in Salzsäure gelöst, und hieraus durch Chlorbaryum 1,26 Grm. schwefelsauren Baryts gefällt, die 0,913 Grm. unzerlegten schwefelsauren Kali's entsprechen, während 2,5355 zersetzt sind.

2) 3,571 Grm. schwefelsauren Kali's mit 1,5585 Grm. Eisen gaben, auf dieselbe Weise behandelt, 2,575 Grm. schwefelsauren Baryts, entsprechend 1,927 Grm. unzersetzten Salzes; und 1,644 Grm. waren mithin zerlegt.

3) Aus 4,601 Grm. schwefelsauren Kali's und 1,243 Grm. Eisen wurden nach Auflösung und Fällung mit Chlorbaryum an schwefelsaurem Baryt erhalten 4,426 Grm. Unzerlegt also blieben 3,313 Grm., zerstört wurde die in 1,288 Grm. enthaltene Schwefelsäure.

Aus diesen Versuchen ergibt sich, dafs ein Atom Schwefelsäure drei Atome Eisen zur Zerlegung erfordert. Für die

Annahme irgend einer andern Schwefelverbindung des Eisens, als derjenigen des Einfach-Schwefeleisens, zeigen sich keine rationalen Verhältnisse zwischen dem Reste des Eisens und der Menge des Sauerstoffs. Es wird also die Zersetzung des schwefelsauren Kali's durch Eisen durch folgende Formel ausgedrückt:



In 100 Theilen der Mischung sind enthalten:

	Berechnet:		Gefunden:	
		1.	2.	3.
K S	50,91	50,88	51,34	50,89
3 Fe	49,09	49,12	48,66	49,11

Es beweisen die gefundenen Resultate zugleich die Genauigkeit der angewendeten Methode, deren ich mich daher auch bei der Untersuchung der später anzuführenden Zerlegungen bedient habe.

Ferner zeigt die Vergleichung der Zersetzung des schwefelsauren Kali's durch Eisen und derjenigen der schwefelsauren Dämpfe sogleich eine Verschiedenheit beider. Zwar hat sich in beiden Fällen der Schwefel mit dem Eisen zu Einfach-Schwefeleisen verbunden, doch außerdem ist im ersten Eisenoxyduloxyd, im letzteren Eisenoxyd, und zwar hier genau im erforderlichen Verhältnisse zum Schwefeleisen, entstanden.

Es wurde ein Gemisch von schwefelsaurem Kali und überschüssigem Eisen in einem eisernen Tiegel im Windofen möglichst stark erhitzt. Bei sehr hoher Temperatur gerieth die Masse in eine kochende Bewegung und weißse Dämpfe entstiegen daraus. Doch zeigte sich nach dem Erkalten keine Veränderung im homogenen Zustand, und es war also wahrscheinlich eine Verbindung des Kali's mit dem oxydirten Eisen, ähnlich derjenigen, welche Schaffgotsch ¹⁾ durch Schmelzen von Eisenoxyd mit kohlen-saurem Kali bewirkte, entstanden.

1) Poggen dorff's Annalen, 43. 117.

Schon durch Anwendung einer kurz andauernden Rothglühhitze wurde stets bei Ueberschuß von Eisen eine ganz vollständige Zerlegung der Schwefelsäure erhalten. Aus diesem Schmelzprodukt löste sich in Wasser das Kalihydrat leichter, aber stärker durch Schwefeleisen gefärbt auf, als nach Anwendung höherer Temperatur.

Einige andere Versuche knüpften sich an diese durch Eisen bewirkte Zerlegung des schwefelsauren Kali's.

Die grüne Lösung wird zwar durch Schütteln mit Kohle in kurzer Zeit farblos, enthält aber dann fast immer ein wenig Kaliumsulphuret, dessen Entstehung durch Sauerstoffaufnahme gleichzeitig mit der Bildung von einem Oxyde des Eisens aus dem Schwefeleisen herbeigeführt wird. Bei Luftzutritt wird nämlich auch ohne Kohle die grüne Farbe in einiger Zeit zerstört; ein Niederschlag von dunkler Farbe sinkt zu Boden, aber die Flüssigkeit enthält Schwefelkalium und unterschwefligsaures Salz. Schneller noch als durch Kohle geschieht die Entfärbung durch Schütteln mit Kupferoxyd, aber auch dann enthält die Lösung unterschweflige Säure, wenn auch nur in sehr geringer Menge.

Da die Löslichkeit des Schwefeleisens offenbar von der feinen Zertheilung desselben herrührte, und durch Anwendung einer höheren Gluth bereits verringert war, so suchte ich durch Zumischung von anderen Substanzen ein Zusammenschmelzen und einen dichterem Zustand zu erreichen.

Unter allen Substanzen, deren ich mich, mit größerem oder geringerem Erfolge, als Zusatz bediente, gab Kupfer die besten Resultate. Beimengungen von feinzertheiltem metallischen Kupfer, vom Sulphuret oder vom schwefelsauren Salze in so geringen Mengen, daß das Gewicht des darin enthaltenen Metalls den achten Theil des zerlegten schwefelsauren Kali's betrug, gaben bei Rothglühhitze eine Masse, die in Wasser schwieriger zerfiel, und sich sogleich klar und ungefärbt löste, einen schwarzen Rückstand lassend.

Keineswegs war die Auflösung aber schon als eine Auflösung von reinem Kalihydrat zu betrachten, sondern sie zeigte sich, besonders wenn das Schmelzen längere Zeit fort-

gesetzt war, niemals ganz frei von einer Spur unterschwefligsauren Salzes. Da durchaus nicht anzunehmen ist, daß dieses schon in der geglühten Masse als solches existire, so muß es sich erst beim Auflösen gebildet haben. Wurde dieses auch durch ganz luftfreies Wasser bewirkt, so fehlte jene Verunreinigung doch nicht. Es scheint daher dieselbe auf die Art sich zu bilden, daß, wenn schon Eisen in hinreichender Menge vorhanden ist, um nur Oxydul entstehen zu lassen, doch an einigen Stellen in Folge ungleicher Vertheilung sich Eisenoxyd gebildet hat, und dies mit dem schmelzenden Kali zu Eisenoxydkali geworden ist. Wird diese Verbindung mit Wasser behandelt, so zerfällt sie in ihre Bestandtheile und das Eisenoxyd, welches gleichsam in *statu nascente* ist, kann im Zusammentreffen mit Schwefeleisen und mit Kali oxydirend wirken, so daß unterschwefligsaures Kali gleichzeitig mit einem andern Oxyde des Eisens entsteht.

Das in Auflösung erhaltene Kali von der freilich nur sehr geringen Menge unterschwefliger Säure zu befreien, um diese Methode der Zerlegung des schwefelsauren Kalis zur Darstellung eines ganz reinen Aetzkalis anwendbar zu machen, ist mir bis jetzt nicht gelungen. Doch hielt ich diesen Gegenstand für wichtig genug, um die Hauptumstände, die bei jener Zersetzung stattfinden, in dem Vorangegangenen ausführlich zu berühren.

Schließlich will ich noch erwähnen, daß unreines kohlen-saures Kali durch Erhitzen mit Eisen sich vom schwefelsauren Kali vollständig befreien läßt.

Wird Zink mit schwefelsaurem Kali gemengt, so daß die Menge des Metalls überwiegt, und im Tiegel zwischen Kohlen erhitzt, so wird die Schwefelsäure vollständig zerlegt; und eine Masse von compactem Gefüge und, wenn das Zink rein war, von schön citronengelber Farbe erhalten. Dieselbe riecht, besonders beim Anhauchen, stark nach Schwefelwasserstoff, enthält mithin nicht Schwefelzink, sondern Kaliumsulphuret. Durch Bildung von Mehrfach-Schwefelkalium wird die Substanz in kaum einer halben Minute

dunkler gelb bis braunroth an der Luft. Neben dem Schwefelkalium enthält dieselbe Zinkoxyd.



Wird die Masse mit Wasser behandelt, so bleibt auch bei ganz eisenfreiem Zink ein grau gefärbter Rückstand, und eine gelblich gefärbte Lösung wird erhalten, aus der Chlorwasserstoffsäure Hydrothiongas entwickelt und Schwefel fällt. Wird der Versuch der Zerlegung des schwefelsauren Kalis durch Zink mit nicht gar zu kleinen Quantitäten angestellt, so läßt sich ein starkes Brausen vernehmen, welches eine ausgezeichnet schöne Deflagration begleitet, die von einem Punkte des Randes beginnend, noch bevor die Mischung dunkles Rothglühen zeigt, unter Steigerung der Temperatur, bis zum Weißglühen fortschreitet und hierdurch, auch wenn das schwefelsaure Salz im Ueberschusse vorhanden war, die Verflüchtigung von einem Theile Zink veranlaßt. Besonders schön aber zeigt sich diese Erscheinung, wenn Zink der Menge nach überwiegt; dann schreitet die Feuererscheinung langsam fort und wird noch glänzender durch reichlich entweichende Dämpfe des Metalls, die mit blendendem Lichte verbrennen.

B. Schwefelsaures Natron.

Das Verhalten des schwefelsauren Natrons zum *Eisen* bei erhöhter Temperatur ist dem des schwefelsauren Kalis so ähnlich, daß ich hier nur anzuführen habe, in welchen Punkten sie von einander abweichen.

Die Lösung der geschmolzenen Masse ist noch bedeutend stärker gefärbt, als die beim Kalisalze erhaltene, so daß sie concentrirt gewöhnlich schwarz und erst stark verdünnt grün erscheint. Sie entfärbt sich oft erst nach mehreren Tagen in offenen Gefäßen. Dann enthält sie viel Schwefelnatrium und unterschwefligsaures Salz. Die stärkere Färbung scheint nicht durch das Vermögen des Natrons mehr Schwefeleisen aufzulösen hervorgerufen zu seyn, (wenigstens zeigt Aetznatron nicht ein anderes Verhalten

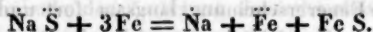
gegen frischgefälltes Schwefeleisen, als Kali) sondern durch eine noch feinere Vertheilung in der geglühten Masse. Eine so weit erhöhte Temperatur, daß die Mischung in kochende Bewegung gerieth und weiße Dämpfe ausstiefs, hatte die Farbe der Lösung nur vermindert, und Zusätze von Kupfer in viel größeren Quantitäten, als beim Kali, hoben dieselbe nicht auf.

Die Analysen wurden ebenso angestellt, wie ich beim schwefelsauren Kali gezeigt habe.

1) 1,473 Grm. schwefelsauren Natrons mit 1,246 Grm. Eisen geglüht, in Salzsäure gelöst mit Chlorbaryum versetzt, ergaben 0,697 Grm. schwefelsauren Baryts, denen unzerlegte 0,425 Grm. und 1,048 Grm. des zerlegten Salzes entsprechen.

2) 3,252 Grm. schwefelsauren Natrons mit 1,137 Grm. Eisen geglüht, gaben auf dieselbe Weise 3,693 Grm. schwefelsauren Baryts, so daß 2,252 Grm. unzerlegt geblieben und 1,00 Grm. zerstört waren.

Die Formel, welche die Art der Zerlegung anzeigt, ist:



In 100 Theilen sind enthalten:

	Berechnet:	Gefunden:	
		I.	II.
Na $\ddot{\text{S}}$	45,80	45,68	46,79
3Fe	54,20	54,32	53,21

Die Zerlegung des schwefelsauren Natrons durch Eisen hatte Berthier bereits beobachtet; doch scheint ihm die Bildung des Schwefeleisens entgangen zu seyn, denn er sagt ¹⁾:

„Comme le sulfate de soude retient très-fortement l'acide sulfurique, son action comme oxidant est très-bornée; il n'attaque, que les métaux très-avides d'oxygène, le fer et le zinc par exemple“. An einer andern Stelle aber wird behauptet ²⁾:

1) *Traité des essais par la voie sèche* I. p. 395.

2) Ebendaselbst I. p. 556 und 407.

„Par la voie sèche les alcalis caustiques décomposent les sulfures de fer, de zinc etc.“

Wenn sich der letzte Satz auch bei der Zerlegung schwefelsaurer Alkalien durch Zink nicht widerlegt, so steht er doch im Widerspruch mit der Zersetzung derselben durch Eisen, wo sich Alkali (zwar vielleicht in chemischer Verbindung mit dem oxydirten Eisen) neben Schwefeleisen und Eisenoxyd bildet.

Zink übt eine ganz ähnliche Einwirkung auf schwefelsaures Natron, als auf das Kalisalz aus. Die Farbe der Masse ist grünlich gelb und geht an der Luft in ein schmutziges Weiß über. Die Deflagration bei der Zerlegung ist ausgezeichnet.

C. Schwefelsaures Ammoniak.

Wird eine Lösung von schwefelsaurem Ammoniak mit feinzertheiltem Eisen erwärmt, so entweichen Ammoniakdämpfe, deren Anwesenheit sich bei nicht zu kleinen Quantitäten des Ammoniaksalzes länger als eine Stunde bemerken läßt. Dann erscheint die Flüssigkeit grün gefärbt durch viel schwefelsaures Eisenoxydul, welches sich gebildet hat. (Andere Ammoniaksalze z. B. Salmiak verhalten sich ganz ähnlich.) Der Grund dieser anhaltenden Ammoniakentwicklung liegt in der Eigenschaft der Ammoniaksalze, in Auflösung durch Kochen ein wenig Ammoniak zu verlieren, wodurch ihre Reaction sauer wird. Herrscht aber in der Lösung des schwefelsauren Ammoniaks die Säure ein wenig vor, so kann sie Eisen unter Wasserstoffentwicklung auflösen und neutral werden. Von Neuem entweicht durch Kochen Ammoniak, und zwar, ohne im freien Zustande eine Fällung des Eisenoxyduls zu bewirken, da bei Ueberschuß eines Ammoniumoxydsalzes eine Eisenvitriollösung durch Ammoniak nicht gefällt wird. Wiederum löst sich Eisen auf, und dies Verhalten der Lösung währt so lange fort, als noch Ammoniaksalz genügend vorhanden ist, um Fällung durch das entweichende Ammoniak zu verhindern. Erst dann, wenn die Menge jenes Salzes nicht mehr hierzu

hinreicht, erreicht die Auflösung des Eisens und das Austreiben der Ammoniakdämpfe ein Ende. Auf ähnliche Art läßt sich auch wohl nur die Löslichkeit mehrerer anderer Metalle und Oxyde in den Auflösungen neutraler Ammoniaksalze erklären.

Wird schwefelsaures Ammoniumoxyd in einer Porzellanschale bei gelinder Wärme geschmolzen, und Eisen hinzugebracht, so ist die Entwicklung des Ammoniaks viel stärker als aus der Auflösung des Salzes; die Farbe des Salzes wird dunkel und ist nach der Auflösung in Wasser grünlich.

Wird schwefelsaures Ammoniumoxyd mit Eisen in einem Ofen schnell bis zum Glühen erhitzt, so entweicht eine große Menge von Dämpfen des Salzes; dann wird ein schwacher Geruch nach schwefliger Säure bemerkt, und das Eisen ist an der Oberfläche mit Sauerstoff und bisweilen mit ein wenig Schwefel verbunden. Diese geringe Einwirkung bei schneller Temperaturerhöhung ist dennoch nicht für eine unmittelbare des Ammoniaksalzes und des Metalls zu halten, sondern rührt von einer kleinen Quantität von Eisenvitriol her, die bei dem Schmelzen entstanden ist, und sich mit dem Eisen so zerlegt, daß schweflige Säure ausgetrieben wird, und ein Oxyd des Eisens mit einer Spur von Schwefeleisen zurückbleibt. Die Entstehung des letzteren beruht sicher auf einer secundären Zerlegung, welche die schweflige Säure durch Theile des Metalls erleidet, deren Temperatur zufällig eine höhere ist, als die der übrigen; denn schweflige Säure wird auf ganz ähnliche Art, wie Schwefelsäure in hoher Temperatur von Metallen zersetzt. Hierher scheint mir eine Beobachtung von Lowe zu gehören¹⁾, die eine Entstehung von Krystallen des Zweifach-Schwefeleisens bei Gelegenheit der Sublimation von Salmiak, der schwefelsaures Ammoniak enthielt, an den mit Thon bekleideten Wandungen der eisernen Gefäße betrifft. Mußten hier nicht, wo Eisen und schwefelsaures Ammoniumoxyd zufällig in Berührung kamen, ähnliche Vorgänge

1) Erdmann's Journal für praktische Chemie, VI, 98.

eintreten, und könnte ihre oftmalige Wiederholung nicht den Anlaß zur Bildung jener Krystalle geben?

Das Zink zeigt dieselben Erscheinungen als Eisen, wenn es kochenden Lösungen schwefelsauren Ammoniumoxyds, oder dem schmelzenden Salze zugesetzt wird. Ebenso zeigt sich das weiße Oxyd, welches mit Zinkkügelchen gemengt, beim schnellen Erhitzen des Salzes mit Zink zurückbleibt, nicht immer frei von Schwefelmetall.

III. Ueber die Zerlegung der schwefelsauren Erden durch Eisen und Zink.

A. Schwefelsaure Kalkerde.

Schwefelsaure Kalkerde mit Eisen im Porzellantiegel geglüht, liefert eine schwarzgraue Masse von metallischem Aussehen, den Geruch nach Hydrothiongas ausstossend und also Schwefelcalcium enthaltend. Gepulvert und mit kochendem Wasser behandelt, giebt sie nur wenig Sulphuret an dieses ab, von Salzsäure aber wird sie mit gelber Farbe und Entwicklung von vielem Schwefelwasserstoffgas gelöst. Aber welches Oxyd des Eisens neben Schwefelcalcium entstanden, war zu ermitteln. Hierzu wurde wenig Eisen mit vielem schwefelsauren Kalk geglüht und die Menge des zerlegten Salzes bestimmt.

1) 1,428 Grm. feinen Drahtes wurde mit dem Dreifachen an schwefelsaurem Kalk geglüht, die Masse mit kochender Chlorwasserstoffsäure ausgezogen, die überschüssige Säure durch vorsichtiges Abdampfen entfernt, das Chlorcalcium in Alkohol gelöst, durch Zusatz von Schwefelsäure gefällt und so direct die Menge des zerlegten schwefelsauren Salzes wieder erhalten; dieselbe betrug 1,139 Grm.

2) 1,14 Grm. Eisen zerlegten 0,863 Grm. schwefelsauren Kalks.

3) 1,214 Grm. Eisen bewirkten die Zersetzung von 1,027 Grm. schwefelsaurer Kalkerde.

Die gefundenen Resultate weichen bedeutend von einander ab, und die verschiedenen Verhältnisse zeigen, daß in den einzelnen Fällen durch gleiche Mengen Eisen un-

gleiche Quantitäten des schwefelsauren Salzes zerlegt wurden und neben Schwefelcalcium verschiedene Oxyde, oder vielmehr Gemenge mehrerer Oxydationsstufen entstanden sind.

Hätte sich nur Eisenoxyduloxyd gebildet, so war der Gang der Zerlegung dieser: $\text{Ca S} + 3 \text{Fe} = \text{Ca S} + \text{Fe Fe}$

Für die Bildung von Oxyd waren 8 Atome Eisen auf 3 Atome schwefelsaure Kalkerde erforderlich: $3 \text{Ca S} + 8 \text{Fe} = 3 \text{Ca S} + 4 \text{Fe Fe}$ Die gefundenen Zahlen aber sind:

	1.	2.	3.
Ca S	44,3	43,1	45,83
Fe	55,7	56,9	54,17

die den Formeln entsprechenden Verhältnisse:

Ca S	44,74	3 Ca S	47,66
3 Fe	55,26	8 Fe	52,34

Die Zahlen des ersten und zweiten Versuchs scheinen für die Bildung von Oxyd-Oxydul zu sprechen, doch zeigt die dritte Analyse, daß noch mehr Sauerstoff vom Eisen aufgenommen werden könne. So ist es denn ersichtlich, daß in keinem der angestellten Versuche eine so vollständige Zerlegung erreicht war, als sie die Theorie erfordert. Da die mechanische Mengung der Substanzen sich nicht mit Genauigkeit anstellen läßt, und dieselben auch nicht in wirklichen Fluß kommen und sich dadurch gleichmäßiger mischen, so ist diese Unvollständigkeit leicht zu erklären. Analoge Erscheinungen zeigt die Zerlegung des schwefelsauren Baryts durch Eisen, und es können die bei Beschreibung derselben aufzuführenden Analysen als Bestätigung der Annahme dienen, daß, bei ganz vollständiger Einwirkung des Eisens auf schwefelsaure Kalkerde, dieselbe durch folgende Formel darzustellen sey:



Reines Zink mit schwefelsaurer Kalkerde geglüht, giebt eine gelbliche, lockere und etwas gesinterte Masse; diese ent-

entwickelt weder für sich, noch beim Anhauchen, noch beim Uebergießen mit Essigsäure die mindeste Spur von Hydrothiongas, wohl aber sogleich, wenn sie mit Salzsäure behandelt wird. Es ist mithin kein Schwefelcalcium, sondern Schwefelzink gebildet worden.

Wasser löst nur eine sehr geringe Menge von Kalkerde auf, die frei von Sulphuret ist und eine Kupferlösung nicht im Geringsten bräunt. Essigsäure löst aus der Substanz neben Kalkerde auch Zinkoxyd auf. Es hat mithin bei der Zersetzung der schwefelsauren Kalkerde durch Zink, dieses sich mit den Elementen der Schwefelsäure verbunden und die Base ausgeschieden:



Die Beobachtung Berthier's ¹⁾: „*La chaux décompose aussi le sulfure de zinc, mais seulement à l'aide du charbon*“ widerspricht einer solchen Zerlegung nicht.

Schon beim Erhitzen kleiner Quantitäten Zink mit schwefelsaurem Kalke zeigt sich plötzlich eine äußerst heftige Deflagration, die gewöhnlich am Boden beginnt und in einem Augenblick die ganze Masse ergreift. Zinkdämpfe werden entwickelt und glühende Theile herausgeschleudert, so daß die Erscheinung nicht ganz ohne Gefahr zu beobachten ist.

B. Schwefelsaurer Baryt.

Schwefelsaurer Baryt, mit Eisen gemischt, bis zur Rothglühhitze erwärmt, wird zerlegt und in eine metallisch erscheinende halbgeflossene Masse umgeändert, deren äußere Eigenschaften auch durch vieles überschüssiges Metall, sowie durch viel schwefelsaures Salz sich nicht verändern. Wieder findet sich das Eisen mit dem Sauerstoff, das Baryum mit dem Schwefel in Verbindung. Die gepulverte Substanz, mit kochendem Wasser behandelt, giebt an dieses nur wenig Schwefelbaryum ab, so daß auch durch langes Kochen bei weitem nicht alles Salz aufgenommen wird.

Um die Menge des durch Eisen zerlegten schwefelsau-

1) *Traité des essais par la voie sèche*, II, 570. 1, 408.

ren Baryts zu untersuchen, wurden grofse Mengen des letzteren mit kleinen Quantitäten des Metalls längere Zeit geglüht, das entstandene Schwefelbaryum durch Salzsäure in Chlorbaryum verwandelt, aufgelöst und filtrirt; durch Schwefelsäure wurde dann diejenige Menge des schwefelsauren Barytsatzes, welche zersetzt worden war, wieder gefällt und bestimmt.

1) 1,128 Grm. Eisen mit dem dreifachen Gewichte des schwefelsauren Salzes gemischt, gaben nach obiger Behandlung 1,495 Grm.

2) 1,125 Grm. Eisen mit der vierfachen Menge schwefelsauren Salzes gaben 1,469 Grm.

3) 1,28 Grm. zerlegten von dem Achtfachen an schwefelsaurem Baryt 1,542 Grm.

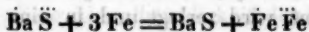
4) 1,208 Grm. Eisen zersetzten 1,66 Grm. schwefelsauren Baryts.

5) 1,112 Grm. Eisen entsprachen 1,624 Grm. zersetzten Salzes.

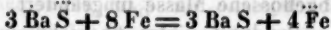
6) 1,062 Grm. mit der zwölffachen Menge schwefelsauren Baryts geglüht, verwandelten 1,573 Grm. des letzteren in Schwefelbaryum.

Auch diese Zahlen weichen unter sich, so wie von der Berechnung, nicht unbedeutend ab, einige jedoch nähern sich derselben so weit, dafs sie die Verhältnisse für eine ganz vollständige Zersetzung ergeben.

Es kann *Eisenoxyduloxyd* oder nur *Oxyd* gebildet seyn:



oder:



Dann enthalten 100 Theile von beiden:

Ba S	58,08	3 Ba S	60,92
3 Fe	41,92	8 Fe	39,08

Aus den gefundenen Zahlen ergeben sich in 100 Theilen:

	1.	2.	3.	4.	5.	6.
Ba S	57,00	56,63	54,64	57,88	59,36	59,70
Fe	43,00	43,37	45,36	42,12	40,64	40,30

Die ersten vier Versuche scheinen fast die Bildung von Oxyduloxyd zu beweisen, doch zeigen die durch den fünften und sechsten angegebenen Verhältnisse, daß das Eisen bei dieser Zersetzung noch mehr Sauerstoff aufnehmen könne. Bei den beiden letzten Versuchen waren die gemischten Substanzen mit Wasser befeuchtet worden und so eine innigere Berührung und sogleich auch eine vollständigere Einwirkung herbeigeführt.

Die von der Theorie geforderte Art der Einwirkung ist also:



Vergleicht man die Zersetzung des schwefelsauren Baryts durch *Eisen* mit der durch *Kohle*, so ist bekannt, daß die letztere nur bei sehr langer Einwirkung einer starken Gluth ziemlich vollständig erfolgt; so daß zur Bereitung des Schwefelbaryums man sich oft der Hitze der Kalköfen zu bedienen pflegt. Viel leichter erfolgt die Zerstörung der Schwefelsäure durch *Eisen*, denn sobald die Temperatur die Rothglühhitze erreicht hat, ist bei einem Ueberschusse von Eisen die Einwirkung schon vollendet. Aus der gepulverten Mischung aber wird das Schwefelbaryum nur sehr unvollständig durch langes Kochen mit Wasser gelöst.

Zur Bereitung des Chlorbaryums auf directe Art aus dem Schwerspathe haben v. Driesen ¹⁾ und Bucholz ²⁾ sich der Schmelzung mit Chlorcalcium bedient und jenes Salz von dem entstandenen Gipse durch kochendes Wasser und schnelles Filtriren getrennt. Duflos ³⁾ setzt Kohle hinzu, um den schwefelsauren Kalk in schwer lösliches Sulphuret zu verwandeln, und nach Mitscherlich ⁴⁾ wird eine fast unlösliche Verbindung aus Schwefelcalcium, Kalkerde und Schwefeleisen erhalten, wenn neben Kohle noch Eisenfeilicht sich in der Mischung befindet.

1) Gmelin's Handbuch der Chemie II, 158.

2) Berzelius's Lehrbuch der Chemie IV, 237.

3) Jornal für Chemie und Physik von Schweigger, LXV, 236.

4) Mitscherlich's Lehrbuch der Chemie, Vol. II. Abth. I. S. 114.

Wird die letztere Methode angewendet, so schien mir bei der Schnelligkeit, mit der das Eisen die Zerlegung der schwefelsauren Kalkerde herbeiführt, dieß Metall an der Zersetzung selbst schon einen wesentlichen Antheil zu nehmen, so daß, im Fall Eisen genug vorhanden wäre, auch ohne Kohle jenes Präparat wohl herzustellen seyn würde. 2 Theile Schwerspath wurden mit 2 Theilen Eisen zu der Auflösung von einem Theile Chlorcalcium gesetzt, und diese bis zur Trockenheit abgedampft, hierauf die Mischung nur kurze Zeit in einem eisernen Tiegel geglüht, noch heiß ausgeschöpft, und nach dem Erkalten und Pulvern mit kochendem Wasser behandelt. Dieß zog mit Leichtigkeit alles gebildete Chlorbaryum aus, und die mit einigen Tropfen Salzsäure versetzte Lösung (um eine Spur aufgelösten Schwefelcalciums zu zerlegen) gab gute Krystalle jenes Salzes. Diese Bereitungsart gelingt stets gut, wenn nicht zu lange eine hohe Temperatur angewendet wurde. Hierdurch nämlich nimmt die Masse einen festeren Zustand an, wodurch ihr Pulver schwerer durch Wasser erschöpft wird, und es scheint das Chlorbaryum durch hohe Temperatur sich mit dem Gemisch des oxydirten Eisens und des Schwefelcalciums auf ähnliche Art, wie auch größere Mengen schwefelsauren Baryts oder Kalks mit den Zersetzungsprodukten durch Eisen zusammenschmelzen, zu verbinden.

Feilspähne von reinem Zink bilden mit schwefelsaurem Baryt durch Zerlegung desselben eine sehr compacte grünlichgelbe geruchlose Masse, die mit Essigsäure behandelt, Zinkoxyd und Baryt verliert, mit Salzsäure Hydrothion entwickelt (nicht aber mit Essigsäure), mithin Baryt nebst Zinkoxyd und Schwefelzink enthält.



Bei der Zerlegung findet eine schöne Deflagration statt, von starkem Geräusch begleitet, aber weniger heftig und momentan als bei der Einwirkung des Zinks auf schwefelsauren Kalk. Wird die entstandene Mischung gepulvert und längere Zeit mit kochendem Wasser behandelt, so bildet

sich eine Auflösung von Barythydrat, die durchaus frei von Schwefelbaryum ist, und auch wohl nach dem Filtriren und Erkalten Krystalle von Barythydrat absetzt. Aber auch 24 Stunden mit verschiedenen Mengen kochenden Wassers behandelt, wird bei weitem nicht alle Baryterde gelöst. Die Baryterde geht nämlich mit dem Zinkoxyde, ebenso wie mit anderen Metalloxyden, Verbindungen beim Schmelzen ein, die durch siedendes Wasser nur theilweise zerlegt werden. Wäre die Baryterde nicht in einem so schwer löslichen Zustande in der Verbindung, so würde die Zerlegung mit Zink eine leichte und vortheilhafte Methode zur Bereitung eines reinen Aetzbaryts und mancher Barytpräparate abgeben. (Noch viel schwieriger ist das Barythydrat, wenn der käufliche gemahlene Schwerspath, der oft bedeutende Mengen von Sand enthält, durch Zink zerlegt wird, löslich, da sich dann kiesel-saure Verbindungen gebildet haben.)

Die aus der Zerlegung des schwefelsauren Baryts entstandene Verbindung treibt aus den kochenden Lösungen des Chlorammoniums und des salpetersauren Ammoniaks Ammoniak aus, und Chlorbaryum und salpetersaurer Baryt lösen sich auf. So wird auch durch jene aus der Lösung des Chlorcalciums Kalkhydrat gefällt und Chlorbaryum gebildet. Salpetersaurer Kalk zeigt jedoch kein ähnliches Verhalten. Ebenso wie durch Zersetzung mit Eisen läßt sich auch durch Zink aus Chlorcalcium und Schwerspath Chlorbaryum darstellen.

C. Schwefelsaurer Strontian.

Die reine schwefelsaure Strontianerde wird durch Eisen erst bei höherer Temperatur als schwefelsaure Kalkerde und Baryterde zerlegt. Die gepulverte Masse giebt aber an kochendes Wasser leichter Schwefelstrontium ab, doch bei weitem nicht Alles, was in ihr enthalten ist. Aus der erkalteten Lösung schiefen Krystalle von Strontianhydrat an.

Aehnlich verhält sich der gepulverte Coelestin.

1) 1,176 Grm. Eisen wurden mit dem doppelten Gewicht schwefelsauren Strontians im Porzellantiegel längere

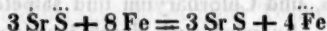
Zeit geglüht, die erhaltene Masse in Salzsäure gelöst, zur Trockne abgedampft, und das entstandene Chlorstrontium in Alkohol gelöst. Hierin gab Schwefelsäure einen Niederschlag von 1,197 Grm. schwefelsauren Strontians, die durch das Eisen zerlegt worden waren.

2) 1,132 Grm. Eisen mit ungefähr 4 Grm. schwefelsauren Strontians geglüht, zerlegten 1,157 Grm.

In 100 Theilen also:

Gefunden:				Berechnet:	
	1.	2.			
Sr S	50,1	50,5	3 Sr S	55,25	
Fe	49,9	49,5	8 Fe	44,75	

Weder bei der Zerlegung des schwefelsauren Kalks noch bei der des schwefelsauren Baryts wichen die gefundenen Verhältnisse so bedeutend ab, als hier; und dennoch läßt sich aus der Analogie schliessen, daß auch hier bei vollständiger gegenseitiger Einwirkung die Zersetzung in folgender Weise stattgefunden haben würde:



Wie ich beim schwefelsauren Baryt die Bereitung des Chlorbaryums ohne Kohle beschrieben habe, so läßt sich auch Chlorstrontium aus dem Coelestin darstellen. Auch wenn hierbei eine höhere Temperatur längere Zeit andauerte, blieb das Salz ziemlich gut löslich, besonders wenn ein Ueberschuß von Eisen vorhanden war. So gab eine Mischung von sieben Theilen Eisen mit fünf Theilen Coelestin und drei Theilen Chlorcalcium ganz gute Resultate.

Zink verwandelt durch Zersetzung den reinen schwefelsauren Strontian in eine ähnliche Masse, als den schwefelsauren Baryt, doch ist dieselbe weniger fest. Wasser löst durch langes Kochen daraus keine große Menge Strontianerdehydrat, und noch weniger aus dem zersetzten Coelestin, bei dessen Zerlegung übrigens keine zusammenhängende Masse sich bildete, auch nie eine Feuererscheinung beobachtet wurde.

Die Einwirkung des Zinks auf schwefelsauren Stroptian muß der Formel: $\text{Sr S} + 4 \text{ Zn} = \text{Sr} + 3 \text{ Zn} + \text{Zn S}$ entsprechen.

Auch mit Hülfe dieser Zerlegung läßt sich aus dem Coelestin Chlorstrontium darstellen.

D. Schwefelsaure Magnesia.

Wenn schwefelsaure Magnesia mit *Eisen* gemischt und geglüht wird, so entweicht viele schweflige Säure und es bleibt eine Masse von eisengrauem Ansehen zurück, die nur an einzelnen Stellen weiße Magnesia und wenig schwefelsaures Salz enthält. Die Menge des letzteren ist nur sehr gering:

1) In 2,23 Grm. schwefelsaurer Magnesia mit 1,29 Grm. Eisen geglüht, blieben noch zurück 0,058 Grm. des Salzes.

2) In 2,6 Grm. schwefelsaurer Magnesia mit 1,368 Grm. Eisen erhitzt, fanden sich noch unzersetzt 0,016 Grm.

Durch andere Versuche aber fand sich, daß schwefelsaure Magnesia für sich schon bei *starkem* Rothglühen im verschlossenen Tiegel einen großen Theil der Säure verliert.

1) 2,263 Grm. nämlich verloren im Windofen in einer Viertelstunde 0,034 Grm., d. i. 1,5 Proc.

2) 2,17 Grm. verloren in ein und einer halben Stunde 0,45 Grm., d. i. 20,74 Proc., also ungefähr den dritten Theil aller darin enthaltenen Säure.

In beiden Fällen enthielt die Substanz keine Spur von Schwefelmagnesium, so daß keine Reduction durch eingedringenes Kohlenoxydgas anzunehmen war.

Es konnte also nicht der Verlust, den schwefelsaure Magnesia durch Glühen mit Eisen erlitt, als schweflige Säure gerechnet werden. Die zurückgebliebene Masse enthielt kein Schwefelmagnesium, wohl aber neben Oxyd und Oxydul des Eisens eine Spur von Schwefeleisen. Eine kleine Menge des Salzes blieb ferner unzerlegt, der größte Theil aber zerfiel in schweflige Säure und in Sauerstoff, welchen letzteren das Metall aufnahm und zwar neben etwas Schwefel. Diese kleine Menge Schwefelmetall scheint erst in Folge

einer zweiten Zerlegung, nämlich aus der schwefligen Säure oder aus der frei entweichenden Quantität Schwefelsäure entstanden zu seyn.

Zink zerlegt die schwefelsaure Magnesia ganz ähnlich dem Eisen. Aber auch hier tritt wie bei den übrigen schwefelsauren Salzen eine Deflagration ein, und zwar mit einer ganz außerordentlichen Schnelligkeit und Heftigkeit. Schweflige Säure und Zinkdämpfe entweichen in Menge und glühende Theile werden oft mit Gewalt fortgeschleudert.

E. Neutrale schwefelsaure Thonerde.

Die Einwirkung des *Eisens* auf neutrale schwefelsaure Thonerde ist, wenn sie überhaupt vorhanden ist, nur sehr gering. In der Hitze nämlich verliert das Salz fast alle Säure. Wenn die Dämpfe aufhören zu entweichen, so zeigt sich ein ganz schwacher Geruch nach schwefliger Säure, und im Tiegel findet sich weiße Thonerde mit Eisen gemengt, dessen Oberfläche ein wenig Sauerstoff und Schwefel aufgenommen hat. Beide Stoffe hat das Metall wohl nicht dem Salze, sondern den Dämpfen der Säure entzogen.

Ebenso verhält sich *Zink* gegen neutrale schwefelsaure Thonerde. Nur war hier kein Geruch nach schwefliger Säure, auch im Rückstande keine Spur von Schwefelmetall zu entdecken.

R e s u l t a t e.

Auch abgesehen von der Zerlegung der Metallsalze durch *Eisen* und *Zink* (bei welchen durch Ausscheidung regulinischer Metalle und andere Umstände noch eine größere Mannigfaltigkeit in den Producten entsteht), läßt sich schon aus den hier abgehandelten Erscheinungen, mit Hinzuziehung des Verhaltens der Hydrate der Schwefelsäure gegen jene Metalle, ersehen, daß die Art der Einwirkung derselben auf die Schwefelsäure, je nachdem sie *frei* oder *in Verbindung* mit andern Substanzen ist, eine sehr verschiedene seyn könne, ebenso wie die Producte, welche dadurch gebildet werden.

1. Zuerst beobachteten wir eine *Auflösung* beider Metalle, *ohne Zerlegung der Säure*, aber unter Zersetzung des Wassers, zu schwefelsauren Salzen unter dem Einfluß der verdünnten Säure und des schwefelsauren Ammoniaks.

2. Sodann finden wir, daß die Schwefelsäure in der Art durch beide Metalle zerlegt werde, daß dieselben *einen Theil des Sauerstoffs* aufnehmen. Diefes findet statt beim ersten Hydrat, bei der rauchenden Säure, so wie bei der schwefelsauren Magnesia. Es sind aber Wasser und Magnesia offenbar die schwächsten der untersuchten Basen, auf deren schwefelsaure Verbindungen ein Einfluß jener Metalle zu bemerken ist. Aehnlich verhalten sich übrigens auch die Metallsalze der Schwefelsäure gegen Eisen und Zink.

3. *Der ganze Sauerstoff*, nicht aber der Schwefel, geht mit dem Metalle eine Verbindung ein, wenn *Eisen* die schwefelsauren alkalischen Erden (mit Ausnahme der schwefelsauren Magnesia) und wenn *Zink* die schwefelsauren Alkalien zersetzt.

4. *Beide Elemente der Schwefelsäure* (kleine zufällige Abweichungen abgerechnet) gingen vollständig an die Metalle über, wenn sie in den Dämpfen der wasserfreien Säure glühten. Ferner nahm *beide Bestandtheile* völlig das *Eisen* auf bei der Zerlegung des schwefelsauren Kali's und Natron's, und *Zink*, indem es die schwefelsauren Salze der alkalischen Erden (ausgenommen das der Magnesia) zersetzte.

Bei dieser Einwirkung des Eisens entstehen aber noch zwei verschiedene Oxydationsstufen desselben neben Schwefeleisen, nämlich:

a. *Oxyd* aus der Zersetzung der schwefelsauren Alkalien, und wahrscheinlich auch bei vollständiger Zerlegung des schwefelsauren Kalks, Baryts und Strontians;

b. *Oxydul-Oxyd*, aus der Zerlegung der wasserfreien Säure.

Wenn schon beide hier betrachteten Metalle im Allgemeinen ziemlich ähnlich wirken, so bringt die größere Zahl

der Oxydationsstufen des Eisens eine grössere Mannigfaltigkeit in seine Producte. Alle drei Oxyde sahen wir sich bilden: Oxydul im schwefelsauren Salze, und Oxyd sowie Oxydul-Oxyd da, wo wir sie unter a. und b. aufgeführt haben. Diesen drei Oxydationsstufen entspricht in den ähnlichen Verbindungen des Zinks nur das eine Oxyd.

Aber bei weitem der merkwürdigste Unterschied tritt in dem Wechsel des Verhaltens beider Metalle gegen die schwefelsauren Alkalien und alkalischen Erden hervor. Denn hier zeigt sich, daß, wo bei der Zersetzung das Eisen beide Bestandtheile der Schwefelsäure aufgenommen hat, das Zink sich nur mit dem Sauerstoff verband, und wo letzteres Metall zu Oxyd und Schwefelmetall geworden ist, das Eisen nur mit dem Sauerstoff in Verbindung trat.

VIII. Ueber zwei neue Verbindungen von Phosphorsäure und Aether; von F. Voegeli.

Indem die neuere Chemie die verwickelten Zusammensetzungen organischer Verbindungen nach dem Vorbilde der unorganischen auf sogenannte nähere Bestandtheile zurückzuführen strebte, die wiederum ihrerseits aus einfachern Verbindungen oder den Elementen selbst gebildet werden, bot sich ihr eines der wirksamsten Mittel dar in der Einwirkung unorganischer Säuren auf organische Körper.

Mannigfache Untersuchungen in dieser Richtung zeugten bald von der Fruchtbarkeit des betretenen Feldes, und indem sie unter Anderem auf zwei Reihen von neuen Verbindungen führten, nämlich auf die der Aetherarten und ihrer Verbindungen und diejenige der sogenannten gepaarten Säuren, gewannen sie für die theoretischen Ansichten über die Zusammensetzung organischer Verbindungen eine hohe Bedeutung.

Diejenigen Verbindungen insbesondere, welche aus der Einwirkung der Schwefelsäure auf organische Körper hervorgehen, sind durch die Bemühungen der Chemiker zu großer Zahl angewachsen. Unter diesen bilden die aus Alkohol und Aether erhaltenen unstreitig die interessantesten und genauest bekannten. Aus den Untersuchungen, deren Gegenstand dieselben geworden sind, ist hervorgegangen, daß, je nach dem die Säure im wasserhaltigen oder wasserfreien Zustande, und je nach der Temperatur bei welcher sie einwirkt, ganz verschiedene in der Regel saure Verbindungen gebildet werden, die zwar meist die Bestandtheile von Schwefelsäure und Aether enthalten, sich aber theils durch ein verschiedenes Verhältniß der nähern Bestandtheile, theils durch eine verschiedene Anordnung der entfernteren unterscheiden.

Der Phosphorsäure und ihrem Verhalten zu organischen Körpern ist bis jetzt eine viel geringere Aufmerksamkeit geschenkt worden. Nach den fruchtlosen Bemühungen von Scheele ¹⁾ und Andern gelang es Boudet ²⁾ und Boulay ³⁾ mittelst dieser Säure aus Alkohol Aether zu gewinnen, Lassaigue ⁴⁾, Pelouze ⁵⁾ und Liebig ⁶⁾ bildeten und untersuchten eine Aetherphosphorsäure, Wurtz ⁷⁾ Verbindungen von phosphoriger Säure mit Aether und Amyloxyd, Kane ⁸⁾ Verbindungen, die wahrscheinlich Essiggeistäther mit Phosphorsäure und unterphosphoriger Säure enthalten. Fremy ⁹⁾ erkannte die im Gehirn vorkommende Oleophosphorsäure als eine gepaarte Phosphorsäure, und Gob-

1) Crell's Chemische Annalen. 1784. St. 10. S. 334.

2) *Annales de chimie*, T. XL.

3) Gilbert's Annalen. 1813. XLIV.

4) *Annales de chimie et de physique*. XIII. 294.

5) *Annales de chimie et de physique*. 1833. LII.

6) Annalen der Pharmacie. VI. 129. 149.

7) *Annales de chimie et de physique*. 3 série. XVI. 218 *Comptes rendus*. XXI. 354.

8) Poggendorff's Annalen. XXIV. 473.

9) *Annales de chimie et de physique*. 3 série. II. 463.

ley ¹⁾ zeigte, daß die von Pelouze ²⁾ künstlich dargestellte Glycerin-Phosphorsäure sich im Eigelb vorfindet.

Diese Untersuchungen ließen mit Bestimmtheit erkennen, daß sowohl die Phosphorsäure als die niedrigeren Oxydationsstufen des Phosphors ganz analoge Erscheinungen und Verbindungen veranlassen, wie die wasserhaltige Schwefelsäure, welche letztern Angaben, indem sie wahrscheinlich machen, daß der Phosphor als gepaarte Phosphorsäure im Organismus vorkommt, nicht unbegründete Erwartungen für die thierische Physiologie erregten.

Die wasserfreie Phosphorsäure ist bis jetzt ausschließlich in ihrer Wasser entziehenden Einwirkung auf organische Verbindungen, wie Campher, Aethyl, Margarinsäure u. s. w., und in neuester Zeit auch auf ammoniakalische Salze studirt, oder vielmehr als Mittel zur Darstellung einer Reihe von interessanten Zersetzungsproducten gebraucht worden.

Ob sie, wie die Analogie der wasserfreien Schwefelsäure vermuthen läßt, selbst und zwar eigenthümliche Verbindungen mit organischen Körpern zu bilden vermag, ist eine Frage, die bis jetzt unbeantwortet geblieben ist.

Zur Beantwortung dieser Frage hofft der Verfasser einige Beiträge zu liefern durch nachfolgende Versuche, die er über die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Aether und Alkohol angestellt hat.

Kuhlmann ³⁾ hat zwar schon Versuche über die Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Alkohol bekannt gemacht, allein seine Aufmerksamkeit galt mehr der Aether- und Elaylbildung in höherer Temperatur als den unter diesen und andern Umständen entstehenden Verbindungen.

Es war mir verstattet, die vorliegenden Versuche im Laboratorium des Herrn Prof. Magnus auszuführen; ich benutze daher hier die Gelegenheit, meinem hochverehrten Lehrer sowohl für diese Vergünstigung als für den wohl-

1) *Comptes rendus*. XXI. 467.

2) *Comptes rendus*. XXII. 718.

3) *Annalen der Pharmacie*. XXXIII. 217.

wollenden Rath, durch den er mir wesentliche Unterstützung bot, öffentlich den wärmsten Dank auszusprechen.

Den Ergebnissen der erwähnten Versuche mögen indeß einige andere vorangehen, die theils die Einwirkung des Phosphors auf Aether zum Gegenstande haben und den Ausgangspunkt der ganzen Untersuchung bildeten, theils aber die Aetherphosphorsäure betreffen, und zum Behufe der Beurtheilung der durch wasserfreie Phosphorsäure erhaltenen Verbindungen nöthig erschienen.

Verhalten des Phosphors zum Aether.

Phosphor, der einige Zeit mit Aceton oder Aether in Berührung bleibt, erzeugt nach Zeise ¹⁾ mehrere saure Verbindungen, die Phosphor und organische Substanz enthalten. Zeise stellte dieselben auf die Weise dar, daß er den Aether, in welchem Phosphor mehrere Tage im vertheilten Zustande gelegen hatte, von diesem abgofs, bis auf $\frac{1}{10}$ abdestillirte, die zurückgebliebene saure Flüssigkeit mit Wasser verdünnte und mit Barytwasser sättigte. Er erhielt hierdurch drei verschiedene Barytsalze: ein unlösliches, ein schwerlösliches und ein leichtlösliches. Die Säure des letztern bezeichnete dieser Chemiker mit dem Namen Phosphätsäure. Die Natur dieser Verbindungen ist nicht weiter bekannt geworden. Mit dem Zwecke, dieselben zum Gegenstande einer nähern Untersuchung zu machen, wiederholte ich die Versuche von Zeise.

Der Phosphor wurde in warmem Wasser geschmolzen, durch heftiges Schütteln unter äußerer Abkühlung im fein vertheilten Zustande erhalten, und zu wiederholten Malen erst mit Alkohol, dann mit Aether gewaschen. In diesem Zustande wurde er in eine mit rectificirtem Aether gefüllte Flasche gebracht und einige Tage unter zeitweisem Schütteln stehen gelassen, der Aether dann abgegossen, nach Zeise's Vorschrift abdestillirt, der saure Rückstand mit Wasser verdünnt, die hierbei getrübe Lösung durch Filtration geklärt und mit Barytwasser gesättigt. Es bestä-

1) Annalen der Pharmacie. XLI. 27, 33. LIII. 76.

tigten sich die Beobachtungen von Zeise, nämlich die Ausscheidung eines flockigen Niederschlages und die Bildung eines löslichen Barytsalzes, das mit salpetersaurem Silberoxyd einen gelben, sich sehr bald schwärzenden Niederschlag, mit salpetersaurem Bleioxyd einen weissen, in Essigsäure löslichen Niederschlag erzeugt, und im luftleeren Raume über Schwefelsäure eingedampft, eine krystallinische Masse zurückläßt, die sich als Phosphor und organische Substanz enthaltend erweist.

Für's erste wurde vorzugsweise diese, welche den sogenannten phosphätsauren Baryt ausmacht, in Untersuchung genommen.

Die auf die angegebene Weise erhaltenen Mengen dieses Salzes waren indess sehr gering, selbst mehrwöchentliches Stehen des mit Aether zusammengebrachten Phosphors gab keine ergiebigere Ausbeute.

Da die zur Destillation des Aethers nöthige Wärme die Säuren nicht zu zersetzen schien, so liefs sich versuchen, ob Anwendung von Wärme die Bildung der Säuren befördere.

Der Aether wurde daher mit dem wie früher gewaschenen und gepulverten Phosphor einer mehrstündigen Digestion unterworfen. Es bildeten sich in Folge dieser Operation zwei Schichten; die obere, gröfstentheils Aether, wurde abdestillirt, die untere, viel geringere, welche die Säuren mit etwas Wasser aus dem angewandten Aether enthielt, wurde mit Wasser verdünnt, mit kohlensaurem Baryt und Barythydrat gesättigt. Die Menge des so erhaltenen phosphätsauren Baryts war sichtlich beträchtlicher als früher, indess immer noch wenig bedeutend.

Ein Versuch, bei welchem ein halbes Pfund Phosphor mit Aether während acht Stunden digerirt worden, ergab nur wenige Gramme dieses Salzes.

Die Lösung des Salzes läfst sich in der Wärme nicht ohne sauer zu werden eindampfen; es mußte diess daher im luftleeren Raume geschehen. Die neutrale Lösung desselben giebt, wie schon erwähnt, mit salpetersaurem Blei-

oxyd einen Niederschlag, der indeß nicht alle Säure enthält, denn die von dem Niederschlage getrennte Flüssigkeit hinterläßt beim Eindampfen einen Rückstand, der für sich erhitzt brennbare Gase, unter anderm Phosphorwasserstoff, entwickelt und Kohle hinterläßt. Es geht hieraus hervor, daß der sogenannte phosphätsaure Baryt zwei Säuren enthält, die beide Phosphor und organische Substanz enthalten, sich aber durch die Löslichkeit und Unlöslichkeit ihres Bleisalzes unterscheiden. Daß jener mit salpetersaurem Bleioxyd erzeugte Niederschlag wirklich organische Substanz enthalte, bewiesen einige vorläufige Analysen, die durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Schiffchen unter Zuleitung von Sauerstoff ausgeführt wurden. Die Resultate waren, wie vorausszusehen, noch wenig übereinstimmend; sie ergaben indeß bis 4 Proc. Kohlenstoff, bis 1 Proc. Wasserstoff auf mindestens 95 Proc. phosphorsauren Bleioxyd.

Die Wärme schien nach dem obigen Versuche die Bildung der Säuren zwar zu unterstützen, allein die geringen Mengen, die erhalten wurden, ließen zugleich auf nachherige Zersetzung derselben schließen. Um diese letztere zu verhindern, digerirte ich den Aether mit Phosphor und kohlen-saurem Baryt, welcher letzterer die Säuren unmittelbar nach ihrer Bildung aufnehmen sollte. Das Resultat des Versuchs war nicht günstiger.

Die geringen Mengen der unter den angegebenen Umständen gebildeten Säuren, die Unveränderlichkeit, die der Aether dabei zu zeigen schien, führten auf die allerdings von Zeise widersprochene Vermuthung, daß der Phosphor selbst gar keine Einwirkung auf den Aether ausübe, daß vielmehr die erhaltenen Producte den Oxydationsstufen des Phosphors, deren Bildung so schwierig zu vermeiden ist, zugeschrieben werden müßten. Die bekannten Verbindungen von Phosphorsäure und phosphoriger Säure mit Aether machten wenigstens eine solche Einwirkung denkbar.

Bei der oberwähnten Pulverung des Phosphors war in der That eine solche Oxydation nicht zu vermeiden, was das Waschwasser jedesmal durch eine Reduction des sal-

petersauren Silberoxyds anzeigte. Wurde das Pulver in einer Schale so lange mit ausgekochtem Wasser gewaschen, bis das Wasser kein Silber mehr reducirte, und zwar mit der Vorsicht, daß der Phosphor immer unter Wasser blieb, der Phosphor dann hierauf in demselben Gefäße unter Wasser geschmolzen, so zeigte das Wasser auch gleich wieder die Bildung einer Oxydationsstufe an. Diese Erscheinung wiederholte sich bei jedesmaligem Schmelzen.

Um über die ausgesprochene Vermuthung Gewißheit zu erlangen, wurde der gepulverte Phosphor in einer Atmosphäre von Kohlensäure mit Wasser, Alkohol und Aether so lange gewaschen, bis die Waschflüssigkeit keine Reduction des salpetersauren Silbers mehr zeigte, und dann unter beständigem Abschlufs der atmosphärischen Luft mit Aether übergossen. Nachdem der Aether etwa 10 Tage mit dem Phosphor in Berührung gewesen, wurde derselbe im Kohlensäurestrom abdestillirt, der zurückgebliebene Phosphor mit ausgekochtem Wasser ausgezogen, letzteres auf einen Säuregehalt mit salpetersaurem Silber und Barytwasser geprüft. Dasselbe enthielt nur Spuren von Säure, die in keinem Verhältniß standen zu den früher erhaltenen Mengen, und deshalb unzweifelhaft auf Rechnung der Schwierigkeiten fallen, die eine absolute Vermeidung der Oxydation des Phosphors bietet. Eine Wiederholung dieses Versuchs in etwas veränderter Form führte zu demselben Resultate. Es wurde der Phosphor im Kohlensäurestrom geschmolzen und Aetherdämpfe auf denselben geleitet. Es war hierbei durchaus keine Einwirkung irgend welcher Art zu bemerken; der Aether tropfte auf den geschmolzenen Phosphor, oder er strömte als Dampf gegen dessen Oberfläche und destillirte dann unverändert wieder weg, ohne daß sich ein fremdartiges Product in der Vorlage ansammelte. Wurde nach beendigtem Versuch der Phosphor mit ausgekochtem Wasser gewaschen, so zeigte dieses ebenso geringe Spuren von Säure wie im vorhergehenden Versuch, die hier noch viel weniger in Betracht kommen, da es noch schwieriger war, die Oxydation des Phosphors völlig zu vermeiden.

Aus

Aus diesen Versuchen darf wohl mit Bestimmtheit geschlossen werden, daß unter den genannten Umständen keine Einwirkung des Phosphors auf Aether stattfindet; dagegen machen sie wahrscheinlich, daß die Oxydationsstufen des Phosphors auf den Aether direkt einwirken und, sey es durch direkte Verbindung, sey es durch Zersetzung, Säuren bilden, die Phosphor, Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten.

Die geringen Mengen phosphätsauren Baryts, welche mir die erwähnten Versuche gegeben hatten, gestatteten keine genauere Untersuchung; es ist indeß zu erwarten, daß die Kenntniß aller Producte der Einwirkung der verschiedenen Sauerstoffsäuren des Phosphors auf Aether, auch diejenige dieser unter dem Namen Phosphätsäure begriffenen Säuren zur Folge haben wird.

Einige Versuche, die von mir in dieser Beziehung über die Einwirkung der phosphorigen Säure angestellt worden sind, will ich hier nicht anführen, da mir deren Resultate noch nicht genügend erscheinen.

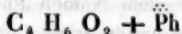
Verhalten der wasserhaltigen Phosphorsäure zu Aether und Alkohol.

Durch Einwirkung von wasserhaltiger Phosphorsäure auf absoluten oder starken Alkohol hat Lassaigue eine gepaarte Phosphorsäure, die oberwähnte Aetherphosphorsäure dargestellt.

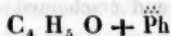
Aus den schon angeführten Gründen wurden die Versuche von Lassaigue und Pelouze wiederholt und das Barytsalz dieser Säure nach der von dem letztern Chemiker angegebenen Methode dargestellt. Es ist nöthig, hier die charakteristischen Eigenschaften, welche dieses Salz auch in andern Fällen leicht erkennen ließen, anzuführen. Je nach den äußern Umständen erhält man das Salz in Form schöner sechsseitiger Tafeln, in Gruppen langer Säulen oder krystallinischer Anhäufungen. Es zeichnet sich aus durch seine Löslichkeit in Wasser, die bei 40° ihr Maximum hat, in höherer und niedrigerer Temperatur sehr viel geringer

ist, so dafs eine bei dieser Temperatur gesättigte Lösung sich beim Erhitzen trübt, beim Erkalten wieder klärt, und durch die Reactionen, die es mit andern Metallsalzen giebt. Lösliche Bleisalze bringen nämlich einen weissen Niederschlag, der in Essigsäure löslich ist, Silber und Kalksalze, krystallinische Fällungen hervor, die in Wasser nur schwer, keineswegs unlöslich sind. Durch seine Löslichkeit in Essigsäure unterscheidet sich das ätherphosphorsaure Bleioxyd von den Bleiphosphaten, die durch Fällung phosphoraurer Salze mittelst Bleinitrat erhalten werden.

Pelouze schlofs aus der Analyse des Barytsalzes im wasserfreien Zustande auf folgende Zusammensetzung der wasserfreien Säure:



Liebig aber zeigte durch die Analyse desselben Barytsalzes im wasserhaltigen Zustande, dafs die Säure Aether und nicht Alkohol enthalten und die Formel folgende



seyn müsse.

Der Aether zeigt im freien Zustande so geringe Neigung sich mit Säuren zu verbinden, dafs es mir nicht ohne Interesse schien, zu untersuchen, ob es möglich, durch direkte Einwirkung eine Verbindung beider Körper hervorzubringen.

Wasserhaltige Phosphorsäure von starker Syrupconsistenz wurde in einer Flasche mit rectificirtem Aether geschüttelt, es ging sehr bald unter Wärmeentwicklung eine Vermischung vor sich, in Folge deren die Phosphorsäure ihr beinahe dreifaches Volum Aether aufnahm, nach längerem Stehen und häufigem Schütteln wurde kein Aether mehr aufgenommen. Wenn nicht sorgfältig abgekühlt wurde, so schwärzte sich hierbei die Säure. Selbst Phosphorsäure, die so concentrirt worden war, dafs sie beim Erkalten erstarrte, erweichte mit Aether sehr bald und die Vereinigung ging vor sich. Wurde die so dünnflüssig gewordene Säure in Wasser verdünnt, so schied sich ein Theil Aether ab,

während das Wasser sich nicht merklich erwärmte. Von dieser Lösung wurde nun ein Theil mit kohlensaurem Bleioxyd, ein anderer mit kohlensaurem Baryt und Barythydrat gesättigt, ersterer gab kein leichtlösliches, dagegen neben phosphorsaurem Bleioxyd ein sehr schwerlösliches krystallschuppiges Bleisalz, das, auf Platinblech erhitzt, grau wurde, unter Ausstossung schwacher Alkoholdämpfe. Der letztere Theil gab ein Wasser lösliches Barytsalz, welches ganz in denselben Formen krystallisirte, wie der ätherphosphorsaure Baryt, sich auch durch die Reactionen mit Bleisilber-Kalksalzen als mit demselben identisch erwies. Um keinen Zweifel über diese Identität übrig zu lassen, war es nöthig, das Salz zu analysiren. Der ätherphosphorsaure Baryt enthält aber Krystallwasser, das er schon durch Verwitterung an der Luft theilweise verliert, er zieht ferner im wasserfreien Zustande begierig Wasser an. Deshalb zog ich es vor, durch Fällung der wässrigen Auflösung dieses Salzes mit salpetersaurem Bleioxyd das wasserfreie Bleisalz der Aetherphosphorsäure darzustellen und zu analysiren. Die Bestimmung des Bleioxyds geschah durch Fällern der salpetersauren Auflösung mittelst Schwefelsäure — die gefällte Lösung wurde erst, nachdem sie mit Alkohol versetzt worden, filtrirt —; die Bestimmung des phosphorsauren Bleioxyds, des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs durch Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome ¹⁾).

Aetherphosphor- saures Bleioxyd Grm.	gaben	Schwefelsaures Bleioxyd. Grm.	Bleioxyd.	
0,4015	—	0,3660	67,12 %	
		Phosphorsaures Bleioxyd.	Kohlensäure.	Wasser.
0,6275	—	0,5540	0,1620	0,0970
			Kohlenstoff.	Wasserstoff.
		88,28 %	7,04 %	1,75 %

Vergleichen wir diese Resultate mit den Werthen, welche die bekannte Zusammensetzung verlangt:

- 1) Die im Laufe dieser Untersuchung zu Grunde gelegten Atomgewichte sind folgende: H = 1; C = 6; O = 8; S = 16; Ph = 31,4;
Pb = 103,7; Ca = 20,0; Ba = 68,6

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Bleioxyd	88,28	88,85
Bleioxyd	67,12	67,33
Phosphorsäure	21,16	21,55
Kohlenstoff	7,04	7,24
Wasserstoff	1,75	1,50
Sauerstoff	2,93	2,40
	100,00	100,00

so bestätigt sich obiger Ausspruch.

Es bildet sich also die Aetherphosphorsäure auch direkt durch Einwirkung der wasserhaltigen Phosphorsäure auf Aether, und zwar hierbei keine Säure, deren Bleisalz löslich wäre. Die Wichtigkeit letzterer Thatsache wird später erhellen.

Der Aether wird bekanntlich auch von wasserhaltiger Schwefelsäure absorbirt. G. Magnus ¹⁾ hat gezeigt, daß dieser Aether durch Wasser wieder vollständig kann ausgetrieben werden, so daß die Schwefelsäure nicht die geringste Spur eines löslichen Barytsalzes bildet, wenn nur jedwede Erwärmung vermieden wird, daß aber, sobald diese eintritt, Weinschwefelsäure gebildet wird. Diese Erwärmung hat bei dem obigen Versuche stattgefunden. Die beiden Säuren kommen daher darin überein, daß sie sich direkt mit Aether verbinden können.

Verhalten der wasserfreien Phosphorsäure zu Aether und Alkohol.

I.

Die wasserfreie Phosphorsäure, die zu den folgenden Versuchen diente, wurde in der Weise dargestellt, welche von Mitscherlich (Lehrbuch, 4. Aufl. I.) beschrieben worden. Ich fand, daß, wenn es sich um Darstellung größerer Quantitäten handelt, die Anwendung des Sauerstoffs sehr viel sicherer und bequemer ist, als die der atmosphärischen Luft. Die Luft erregt in der That vermöge

1) Poggendorff's Annalen. XXVII, 374.

ihres Stickstoffgehalts einen so starken Strom, daß sehr häufig, selbst bei mäßiger Erwärmung des Apparats, der Phosphor anfängt zu sublimiren, was stets unvollständige Verbrennung, die Verdunkelung des sonst stets klaren Kolbens und Verunreinigung der Phosphorsäure durch phosphorige Säure und Phosphor zur Folge hatte. Im Sauerstoffstrome dagegen brannte der Phosphor so ruhig ab, daß die Operation Tagelang fortgeführt werden konnte, ohne einer unausgesetzten Ueberwachung zu bedürfen; es genügte von Viertelstunde zu Viertelstunde ein Stück Phosphor aufzugeben.

Wurde wasserfreie Phosphorsäure in rectificirten Aether eingetragen, so war ein bedeutendes Zischen und eine Erwärmung zu beobachten, die den Aether selbst bei äußerer Abkühlung zum schwachen Kochen brachte, während die Phosphorsäure Klumpen bildete, die erst nach längerem Liegen im Aether zu einem Syrup zerflossen. Zum Behufe einer minder heftigen Einwirkung wurde die Phosphorsäure unter einer, die Feuchtigkeit der Luft abhaltenden Glocke über entwässertem Aether aufgestellt, so daß nur die Dämpfe desselben nach und nach absorbirt wurden. Die Phosphorsäure nahm dabei das Ansehn einer gelben, nur selten bei erhöhter Lufttemperatur bräunlichen zähen Masse an, die erwärmt Aether entwickelte. Erst nach längerer Zeit (acht bis vierzehn Tage) zerfloß diese Masse unter Aufnahme von mehr Aether zu einem Syrup, der nicht mit Aether, wohl aber mit Alkohol mischbar war. Nach einem Versuche mit gewogenen Mengen nahmen 7 Loth wasserfreie Phosphorsäure ungefähr 7 Loth Aether auf. Der erhaltene Syrup wurde in Wasser gegossen, wobei sich trotz äußerer Abkühlung etwas, wenn auch wenig Aether abschied, und die Lösung mit kohlensaurem Baryt und Barytwasser gesättigt. Es schied sich hierbei ein bedeutender Niederschlag unlöslicher und schwerlöslicher Barytverbindungen ab; von der davon getrennten barythaltigen Lösung wurde sodann ein Theil im luftleeren Raume über Schwefelsäure, ein anderer im Sandbade bei etwa 40° C., ein dritter im

Wasserbade eingedampft. In allen Fällen wurde eine krystallinische Masse erhalten, die für sich und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, einen Gehalt an organischer Substanz anzeigte, und sich je nach der höhern oder niedern Temperatur, bei der sie eingedampft worden, mit Hinterlassung eines größern oder geringern unlöslichen Rückstandes in Wasser löste. Diese Lösung gab mit salpetersaurem Silberoxyd eine geringe Trübung, mit salpetersaurem Bleioxyd eine ähnliche, die durch Zusatz von Essigsäure verschwand, die indess beide unwesentlich waren im Verhältniß zum Barytgehalt der Lösung. Es war hierdurch die Bildung einer Säure gewiß, die sich durch die Löslichkeit ihres Silber- und Bleisalzes von der Aetherphosphorsäure unterschied. Die erwähnten Reactionen zeigten indess zugleich, daß sie mit einer andern gemengt war, deren Blei- und Silbersalz schwerlöslich sind, die somit Aetherphosphorsäure seyn konnte. Ein Theil des Barytsalzes, der im trocknen Zustande zu stark erwärmt worden, löste sich nur unvollkommen; der unlösliche Rückstand erwies sich als phosphorsaurer Baryt; die Lösung zeigte die oben erwähnten Reactionen mit Silber- und Bleisalzen in etwas verstärktem Maasse. Es schien dies auf eine Zersetzung des neuen Barytsalzes zu deuten.

Um die neue Säure rein von ihrem wahrscheinlichen Zersetzungsproducte und der zweiten Säure zu erhalten, sättigte ich neue Quantitäten der über Aether zerfloßnen Phosphorsäure, nachdem sie in Wasser verdünnt worden, mit Bleiweiß, bis schließlich hinzugesetztes, frisch gefälltes kohlensaures Bleioxyd nicht mehr zersetzt wurde. Es schieden sich auch hierbei unlösliche Bleiniederschläge aus; die davon filtrirte bleihaltige Lösung wurde in abgetrennten Theilen im luftleeren Raume und im Sandbade eingedampft. In beiden Fällen schied sich ein schwerlösliches Bleisalz in Form perlmutterglänzender Blättchen ab, im letztern wurde die Flüssigkeit, die zwar gesättigt schon sauer reagirte, stärker sauer und zersetzte von neuem kohlensaures Bleioxyd unter Abscheidung eines unlöslichen, organische Substanz

enthaltenden Niederschlags: eine Bestätigung der oberwähnten Zersetzung. Bei einer gewissen Concentration schied die Lösung in beiden Fällen Krystallgruppen in der Form des Thëins aus; diese wurden durch Umkrystallisiren bei möglichst geringer Erwärmung gereinigt. Für sich erhitzt, schmolzen diese Krystalle, zersetzten sich unter Ausstossung eines höchst angenehmen ätherischen Geruchs und hinterliessen eine weisse Masse, die vor dem Lothröhr die bekannte Reaction des phosphorsauren Bleioxyds zeigte. Die wässrige Lösung gab weder mit löslichen Silber- noch Kalksalzen Niederschläge: Reactionen, die genügten, um ein aus phosphorsaurem Bleioxyd und organischer Substanz bestehendes Salz erkennen zu lassen, das sich durch seine blofse Löslichkeit von dem aetherphosphorsaurem Bleioxyd unterschied.

Bei wiederholten Bereitungen ergab sich immer dasselbe Salz, was schon durch seine ausgezeichneten physikalischen Eigenschaften, später aber auch durch die Analyse festgestellt wurde. Die erhaltenen Mengen waren indess auf gleiche Quantitäten angewandter Phosphorsäure verschieden, je nachdem die Phosphorsäure über Aether zerslossen oder in Aether eingetragen worden, je nachdem die gebildete zähe Masse gleich verdünnt und gesättigt oder deren vollständiges Zerfliessen abgewartet worden war; und zwar stellten sich Vermeidung jeder Temperaturerhöhung und vollständiges Zerfliessen der Phosphorsäure als wesentliche Bedingungen für reichliche Bildung heraus. Im günstigsten Falle war das Verhältnifs der angewandten Menge Phosphorsäure zur erhaltenen Menge Bleisalz etwa wie 6 : 1, in einem der ungünstigsten wie 20 : 1.

Zu absolutem Alkohol zeigte die wasserfreie Phosphorsäure ein ganz ähnliches Verhalten. Wurde sie nach und nach eingetragen, so waren Zischen, Klumpenbildung und langsames Zerfliessen der Phosphorsäure bemerklich, ganz wie beim Aether. Den Alkoholdämpfen unter Ausschluss der Feuchtigkeit der Luft ausgesetzt, nahm sie rasch solche auf und zerflofs schneller, wie über Aether. In Wasser

verdünnt, mit kohlensaurem Bleioxyd gesättigt und eingedampft, gab die zerflossene Masse unter denselben Erscheinungen wie beim Aether dasselbe schön krystallisirte Salz, dessen Identität mit dem aus Aether erhaltenen die nachfolgenden Analysen ergeben.

Auch hier dieselben Bedingungen der Bildung, nur erfordert dieselbe geringere Zeit, und die Bereitung ist um ein Geringes ergiebiger. Im günstigsten Falle stellte sich nämlich das ob erwähnte Verhältniß wie 5:1. Wurde die Phosphorsäure unter äußerer Abkühlung in Alkohol eingetragen und nach zweitägigem Stehen verdünnt und gesättigt, so war die Ausbeute geringer. War der Alkohol mit Wasser verdünnt, so wurde gar nichts erhalten.

II.

Das auf diese Weise erhaltene Bleisalz liefs folgende Eigenschaften erkennen:

Es ist in kaltem Wasser leicht, in warmem noch leichter löslich; in verdünntem Alkohol leicht, in kaltem absoluten Alkohol sehr schwer, in 40° warmem sehr leicht löslich. Je nach den Umständen kann es daher in sehr verschiedener Form erhalten werden; langsam in gelinder Wärme verdunstet, giebt die wässrige Lösung schöne Nadeln, oft meßbare Krystalle; aus der warmen concentrirten Lösung erstarrt es beim Erkalten in theinartigen Gruppen; aus der warmen Lösung in absolutem Alkohol scheiden sich beim Erkalten seidenglänzende krystallinische Massen aus. Letzteres Lösungsmittel läßt sich daher benutzen, um das unreine Salz mit Umgehung des wiederholten Umkrystallisirens mit einem Male frei von unlöslichem Bleisalz und freier Säure zu erhalten. Hierzu ist es indess nöthig, die Filtrationen der alkoholischen Lösung auf einem Trichter vorzunehmen, der durch heisses Wasser erwärmt ist, indem sich sonst das Salz schon auf dem Filter wieder ausscheidet. Auf Wasser geworfen, zeigen Krystalle von passender Gröfse das auch bei andern Salzen beobachtete Tanzen auf der Oberfläche.

Einer höhern Temperatur ausgesetzt, schmilzt das Salz bei 180°C . und erstarrt wieder bei 175°C . zu einer sternförmig krystallinischen Masse, die sich beinahe vollständig wieder in Wasser löst.

Es ist schwer die Schmelzung vollständig vorzunehmen, ohne dafs sich ein Theil zersetzt; denn unmittelbar über dem Schmelzpunkte beginnt das Salz sich ohne Schwärzung zu zersetzen, indem es weifse Dämpfe, die der schon erwähnte ätherische Geruch charakterisirt, ausstößt. Es gelang indess mehrmals die Schmelzung ganz ohne Gewichtsverlust vorzunehmen. Die Zersetzung des Bleisalzes über dem Schmelzpunkt soll später behandelt werden.

Die in den verschiedenen Bereitungen sowohl aus Alkohol als aus Aether erhaltenen Mengen Bleisalz wurden getrennt analysirt.

Das Bleioxyd wurde durch Fälln mit Schwefelwasserstoff als Schwefelblei bestimmt, die Phosphorsäure aus dem phosphorsauren Bleioxyd, das zurückblieb, wenn das Bleisalz vorsichtig im Luftbad geschmolzen bis zur Trockne erhitzt, dann geglüht und mit Salpetersäure weifs gebrannt wurde: der Kohlenstoff und Wasserstoff durch Verbrennen mit Kupferoxyd nach der gewöhnlichen Methode. Die so erhaltenen, unter sich übereinstimmenden Resultate führten auf eine sehr unwahrscheinliche, höchst verwickelte Zusammensetzung. Die Vergleichung dieser Zusammensetzung mit der auf gleichem Wege erhaltenen Zusammensetzung des Kalksalzes, das gleich erwähnt werden soll, führte auf die zwar unwahrscheinliche Vermuthung, dafs die beim Erhitzen der Salze entweichenden Dämpfe Phosphorsäure enthalten müßten. Die nähere Untersuchung ergab die unerwartete Bestätigung dieser Vermuthung. Dieses machte eine besondere Bestimmungsweise der Phosphorsäure nöthig, bei welcher auch der in höherer Temperatur entweichende Theil erhalten werden konnte. Hierzu kaustisches Kali oder concentrirte Salpetersäure anzuwenden, schien mir zu unsicher und zu weitläufig; dagegen erwies sich eine andere Methode ebenso einfach als genau. Sie bestand darin, dafs die Sub-

stanz wie bei einer gewöhnlichen Verbrennung mit Kupferoxyd im Sauerstoffstrome verbrannt und der hinterlassene Rückstand an phosphorsaurem Bleioxyd bestimmt wurde. Die gewöhnliche Methode der Verbrennung im Schiffchen war natürlich nicht anwendbar. Die Substanz mußte daher mit einem Kupferoxyd gemischt werden, welches vollständig oxydirt war, so daß es nach der Verbrennung der Substanz im Sauerstoff wieder völlig oxydirt werden konnte und sich daher am Anfang und Ende der Operation an Gewicht gleich blieb. Wurde nun die gefüllte Verbrennungsröhre vor und nach der Operation gewogen, so mußte der Gewichtsverlust, den sie dabei aufwies, genau der Menge organischer Substanz entsprechen, die das Bleisalz enthielt. Hieraus ergab sich die Menge des phosphorsauren Bleioxyds und die der Phosphorsäure. Das hierzu angewendete Kupferoxyd war durch Auflösen von gewöhnlichem Kupferhammerschlag in Salpetersäure, Filtriren, Eindampfen und Glühen erhalten worden. Es war in diesem Zustande zwar sehr hygroskopisch, allein im trocknen Sauerstoffstrom geglüht nahm es nicht mehr an Gewicht zu. Die Verbrennungsröhre selbst konnte nicht an Gewicht zunehmen, da die Verbrennung mit Spiritus geschah. Unter Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln konnte das Kupferoxyd vor Wasseranziehung bewahrt werden, und die Methode gab genügende Resultate, wovon ich mich durch eine vorläufige Verbrennung einer organischen Substanz von bekannter Zusammensetzung überzeugte.

Die aus der wässrigen Lösung erhaltenen Krystalle wurden auf Fließpapier getrocknet, gepulvert und in diesem Zustande analysirt.

Die Ergebnisse der Analyse sind folgende:

Auf 160° erhitzt, zeigte das Salz keinen Gewichtsverlust. Es ist also frei von Krystallwasser.

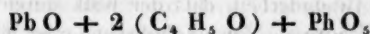
	Bleisalz, gaben	Schwefelblei.	Bleioxyd.		
	Grm.	Grm.	Grm.		
I.	0,8155	0,3820	0,3565	=	43,71 Proc.
II.	0,5195	0,2415	0,2253	=	43,34
III.	0,3700	0,1715	0,1599	=	43,22
IV.	0,6045	0,2815	0,2628	=	43,37
			Mittel		43,41

	Bleisalz. Grm.	gaben Kohlensäure. Grm.	Wasser. Grm.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
V.	0,8090	0,5490	0,2960	18,50 Proc.	4,08 Proc.
VI.	0,8300	0,5675	0,2950	18,61	3,95
VII.	0,5565	0,3750	0,1980	18,40	3,93
VIII.	0,5495	0,3700	0,2005	18,27	4,06
IX.	0,5655	0,3785	0,2025	18,25	3,96
X.	0,6695	0,4450	0,2415	18,13	4,00
			Mittel	18,36	3,98

	Bleisalz. Grm.	gaben Phosphorsaures Bleioxyd. Grm.		
XI.	0,4675	0,3320	=	71,02 Proc.
XII.	0,5270	0,3745	=	71,06
			Mittel	71,04

Diese Bestimmungen rühren meist von Salzen verschiedener Bereitungen her; so I, V, XI von einer Bereitung aus Aether; II, VI und III, VII von je zwei andern; IV, X, XII von einer Bereitung der Säure aus Alkohol. XI und XII stimmen so gut überein, daß weitere Bestimmungen überflüssig erschienen.

Die Mittel aus den Ergebnissen der Analyse stimmen sehr wohl mit der Formel:



überein, wie die folgende Vergleichung der gefundenen mit den berechneten Werthen zeigt.

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Bleioxyd	71,04	71,21
Bleioxyd	43,41	43,44
Phosphorsäure	27,53	27,77
Kohlenstoff	18,36	18,66
Wasserstoff	3,98	3,90
Sauerstoff	6,72	6,23
	<u>100,00</u>	<u>100,00</u>

III.

Das Kalksalz derselben Säure wurde theils direkt dargestellt durch Sättigung der über Alkohol oder Aether zerflossenen Phosphorsäure mittelst kohlensauren Kalks und

Kalkhydrats, theils aus dem Bleisalz durch Abscheidung mittelst Schwefelwasserstoffs oder durch doppelte Zersetzung mittelst Chlorcalciums in alkoholischer Lösung. Die von verschiedenen Bereitungen erhaltenen Mengen wurden auch hier getrennt analysirt. Diese Uebertragung der Säure von einer Basis auf die andere war stets mit einem Verluste begleitet, der nur der leichten Zersetzbarkeit der Säure zuzuschreiben ist.

Das Kalksalz ist sehr leicht löslich in Wasser, etwas schwieriger in verdünntem, wenig löslich in absolutem Alkohol. Aus Wasser krystallisirt es beim Erkalten der concentrirten warmen Lösung oder auch beim allmäligen Verdunsten derselben in seidenglänzenden Gruppen wie das Bleisalz. Aus verdünntem Alkohol läßt es sich in Nadeln erhalten.

In höherer Temperatur giebt es kein Wasser ab, schmilzt nicht, sondern zersetzt sich unter Ausstossung der schon beim Bleisalz beobachteten Dämpfe. Hierbei schwärzt es sich schwach, was das Bleisalz nicht thut.

Die Analyse geschah ganz wie diejenige des Bleisalzes, nur mit der Besonderheit, dafs der Kalk durch Fälln mittelst Schwefelsäure aus der alkoholischen oder mittelst Klee- säure aus der wäfsrigen Lösung bestimmt wurde.

Die Ergebnisse sind folgende:

	Kalksalz. Grm.	gaben	Kohlensaurer Kalk. Grm.	Kalk. Grm.		
I.	0,2555		0,0725	0,0406	=	15,90 Proc.
			Schwefelsaurer Kalk.			
II.	0,4465		0,1790	0,0739	=	16,50
III.	0,7530		0,2950	0,1214	=	16,12
IV.	0,6405		0,2550	0,1050	=	16,39
				Mittel		16,23

	Kalksalz. Grm.	gaben	Kohlensäure. Grm.	Wasser. Grm.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
V.	0,4715		0,4775	0,2545	27,61 Proc.	6,01 Proc.
VI.	0,3045		0,3110	0,1650	27,81	6,01
VII.	0,3215		0,3200	0,1735	27,14	6,00
				Mittel	27,52	6,01

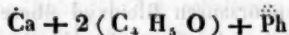
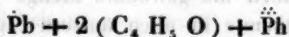
	Kalksalz. Grm.	gaben	Phosphorsäuren Kalk. Grm.		
VIII.	0,3360		0,1950	=	58,03 Proc.
IX.	0,4615		0,2655	=	57,53
				Mittel	57,78

Die Bestimmungen II, III, V, VIII entsprechen einem Kalksalze, das direkt durch Sättigung der zerfloßenen Phosphorsäure mittelst kohlensauren Kalks erhalten wurde, das Salz, das zu den Bestimmungen I, VII diente, wurde aus Bleisalz durch Abscheidung der Säure und Sättigen mit kohlensaurem Kalk, dasjenige zu den Bestimmungen IV, VI, IX ebenfalls aus Bleisalz, aber durch doppelte Zersetzung mittelst Chlorcalciums dargestellt.

Mit der Zusammensetzung verglichen, welche die schon aus dem Bleisalz bekannte Formel der Säure erfordert, zeigen diese Resultate eine genügende Uebereinstimmung.

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaurer Kalk	57,78	57,45
Kalk	16,23	16,39
Phosphorsäure	41,55	41,06
Kohlenstoff	27,52	27,60
Wasserstoff	6,01	5,75
Sauerstoff	8,69	9,20
	100,00	100,00

Die Zusammensetzung der beiden wasserfreien Salze ist also:



Die freie Säure enthält also 1 Atom Phosphorsäure und 2 Atome Aether.

Von dieser Zusammensetzung ausgehend, schlage ich vor, die neue Säure *Biaetherphosphorsäure* zu nennen.

IV.

Durch doppelte Zersetzung des biätherphosphorsäuren Bleisalzes wurden das Magnesia-, das Kupfer-, das Nik-

kelsalz derselben Säure dargestellt. Alle drei Salze sind sehr leicht löslich in Wasser; das erstere läßt sich nur schwierig, das Kupfersalz gar nicht in krystallinischer Form erhalten, das Nickelsalz dagegen erstarrt aus der warmen concentrirten Lösung in zu Gruppen vereinten Blättern, die Krystallwasser enthalten.

Das Barytsalz wurde bei einer spätern Operation, die gleich angeführt werden soll, als Nebenproduct gewonnen. Es ist leicht löslich in Wasser und verdünntem Alkohol, und läßt sich in Nadeln und Blättern erhalten.

V.

Durch Zerlegung des Bleisalzes mittelst Schwefelwasserstoffs wurde die Biätherphosphorsäure abgeschieden. Die wäßrige Lösung derselben hinterließ beim Eindampfen im luftleeren Raume über Schwefelsäure einen Syrup, der keine Neigung zur Krystallisation zeigte. Es war indess schon durch die bloße Abscheidung eine Zersetzung der Biätherphosphorsäure eingetreten, bei welcher eine andere gebildet wurde, deren Blei- und Silbersalz unlöslich ist. Um indess gewiß zu seyn, daß bei dieser Zersetzung der Säure keine andere gebildet werde, deren Bleisalz löslich wäre, sättigte ich die abgeschiedene Säure von neuem mit kohlensaurem Bleioxyd. Das so erhaltene Bleisalz betrug weniger als das zu dem Versuch angewandte; allein es hinterließ beim Glühen die gewohnte Menge phosphorsauren Bleioxyd und stimmte in allen äußern Eigenschaften mit dem biätherphosphorsauren Bleioxyd überein. Unter den Zersetzungsproducten der Säure ist also in der That keine Säure, die mit Bleioxyd ein lösliches Salz bildet.

Wird die eingetrocknete Säure erhitzt, so entwickeln sich stechend saure Dämpfe; dann tritt eine Zersetzung ein, die sich durch denselben Geruch, der schon bei der Zersetzung der Salze beobachtet worden, erkennen liefs. Die Zersetzung endigt mit einem heftigen Aufbrausen der Masse unter Zurücklassung von Phosphorsäure. Diese Zersetzungserscheinungen schloßen sich, wie wir später sehen werden, eng an die Zersetzung der Salze dieser Säure an.

VI.

Die unlöslichen Bleiniederschläge, die sich bei der Sättigung der über Aether und Alkohol zerfloßnen Phosphorsäure ausgeschieden hatten, enthielten, wie schon aus dem Früheren hervorgeht, eine Säure, deren Barytsalz ziemlich schwer löslich ist, und wie zu vermuthen war, Phosphorsäure. Sie wurden behufs der Trennung dieser Säuren durch Zersetzung mittelst Schwefelsäure und Sättigen mit kohlensaurem Baryt und Barytwasser in Barytsalze umgewandelt; die Lösung der schwerlöslichen Barytsalze wurde von dem unlöslichen phosphorsauren Baryt getrennt und eingedampft. Ich erhielt ein Barytsalz, das bald in sechsseitigen Tafeln, bald in krystallinischen Gruppen auftrat. Sowohl seine äußern Eigenschaften als seine Reactionen mit salpetersaurem Silberoxyd, salpetersaurem Bleioxyd und Chlorcalcium ließen dieses Salz, als mit dem ätherphosphorsauren Baryt identisch erkennen. Ich erhielt immer dasselbe Salz, mochten die Bleiniederschläge von einer Phosphorsäure herrühren, die über Aether, oder von einer solchen, die über Alkohol zerflossen war. Da die Bleiniederschläge immer noch etwas rückständiges biätherphosphorsaures Bleioxyd enthielten, so war dem erhaltenen ätherphosphorsauren Baryt stets etwas biätherphosphorsaurer Baryt beigemischt. Der letztere liefs sich indess leicht durch Ausziehen mit verdünntem Alkohol trennen, in welchem der erstere unlöslich ist.

Um über die Identität des erhaltenen Barytsalzes mit dem ätherphosphorsauren Baryt vollends etwas festzustellen, wurde wie schon oben (S. 291) das Bleisalz dargestellt und analysirt.

Die Resultate sind folgende:

Aetherphosphors. Bleioxyd.	Kohlensäure.	Wasser.	Kohlenstoff.	Wasserstoff.
0,4585g.	0,1230	0,0710	7,31 Proc.	1,72 Proc.
	Phosphors. Bleioxyd.			
0,6800	0,6021	=	88,54	
	Schwefels. Bleioxyd.			
0,8115	0,7406	=	67,20	

Der Vergleich dieser Werthe mit den der bekannten Formel entsprechenden zeigt eine genügende Uebereinstimmung:

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsaures Bleioxyd	88,51	88,85
Bleioxyd	67,20	67,33
Phosphorsäure	21,34	21,55
Kohlenstoff	7,31	7,24
Wasserstoff	1,72	1,50
Sauerstoff	2,43	2,41

VII.

Man sieht aus dem Vorhergehenden, daß sich bei der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Aether und Alkohol neben der *Biaetherphosphorsäure* auch stets *Aetherphosphorsäure* bildet. Diese beiden Säuren sind indess nicht die einzigen Producte.

Bei einigen Bereitungen der *Biaetherphosphorsäure* aus absolutem Alkohol gab sich in der zerflossenen Phosphorsäure neben dem Geruch des Alkohol ein anderer, äußerst angenehmer ätherischer Geruch zu erkennen. Genau derselbe Geruch war es, der beim Eindampfen des biätherphosphorsauren Bleisalzes, bei der Zersetzung aller biätherphosphorsauren Salze in höherer Temperatur und der freien Säure selbst beobachtet worden war. Es war augenscheinlich, daß sich in allen Fällen derselbe flüchtige Körper bildete, bei der direkten Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol indess in so geringer Menge, daß auf diesem Wege keine größern Quantitäten zu erhalten waren. Daß dieser Körper Phosphorsäure enthalte, ist schon bei Gelegenheit der Analyse der biätherphosphorsauren Bleioxyde bemerkt worden.

Einen andern Weg, diese Verbindung zu gewinnen, bot die anscheinend sehr regelmässige Zersetzung des biätherphosphorsauren Bleioxyds in höherer Temperatur. Das Salz wurde in einer Retorte im Oelbade etwas über seinen Schmelzpunkt (180°) erhitzt. Sobald das Salz nur theil-

weise

weise geschmolzen war, begann gleich die Zersetzung; es entwickelten sich schwere weisse Dämpfe von dem viel erwähnten, mit einem schwach brenzlichen untermischten Geruche, die sich in der Vorlage zu einer wasserhellen Flüssigkeit verdichteten. Wurde die Temperatur über 200° C. erhöht, so zeigte sich, besonders gegen das Ende der Operation, ein bräunliches, brenzliches Destillat, das sich nicht bildete, wenn die Temperatur unter 190° erhalten wurde. Zwei Bereitungen, bei denen die Temperatur von 190° inne gehalten, bis kein Destillat mehr kam und erst gegen Ende auf 200 gesteigert worden, hinterliessen einen Rückstand von 63,8 und 63,5 Proc.; das erhaltene Destillat entsprach, so viel es die Unsicherheit eines solchen Versuchs bestimmen liess, dem Reste, also etwa 36 Proc. Der Rückstand zeigte, mit Schwefelsäure gekocht, noch deutliche Anwesenheit organischer Substanz und in der That, wurde das Bleisalz vorsichtig in offener Schale geschmolzen, bis zur Trockne erhitzt und geglüht, so betrug der Rückstand bei zwei Versuchen nur 57,5 und 57,8 Proc. In diesem Rückstande sind nach den früher angegebenen Analysen 43,4 Proc. Bleioxyd, also 14,3 Phosphorsäure enthalten, ein Verhältniss, was der Zusammensetzung von 2 Atomen Bleioxyd auf 1 Atom Phosphorsäure entspricht. Wir werden hierauf zurückkommen.

VIII.

Dafs das so erhaltene Destillat wirklich Phosphorsäure enthalte, ergab folgender Versuch. Eine Probe desselben wurde mit Kalilauge gekocht, bis die anfangs auf der Lauge schwimmenden Tropfen völlig aufgenommen und zersetzt waren, dann wurde mit Salpetersäure übersättigt, eingedampft, der Rückstand geschmolzen, in Wasser gelöst und mit salpetersaurem Silberoxyd versetzt. Es wurde eine gelbe Fällung erhalten. Dafs ferner die Phosphorsäure in dem Destillate nicht frei ist, geht daraus hervor, dafs kohlensaures Kali darin nicht zersetzt wird.

Das Destillat schmeckt nicht sauer, wohl aber fade und ekelerregend; es verändert Lakmuspapier nicht, mischt sich mit Aether, Alkohol und selbst mit Wasser, obschon ein Tropfen desselben das Wasser auf Glas verdrängt, wie dieß auch zwischen Alkohol und Wasser beobachtet wird.

Um den Siedpunkt dieser Flüssigkeit zu bestimmen, waren die gewöhnlichen Methoden nicht anwendbar, da sie eine größere Menge derselben erforderten. Ich bediente mich daher der folgenden, die sich mit wenigen Tropfen der fraglichen Flüssigkeit ausführen läßt. Sie beruht auf der bekannten Thatsache, daß die Spannung der Dämpfe beim Siedpunkte gleich dem Druck der Atmosphäre ist.

Eine U-förmig gebogene Röhre, die an einem Ende zugeschmolzen ist und deren ungleich lange Schenkel etwas convergiren, wird mit Quecksilber theilweise gefüllt und so lange ausgekocht, bis alle Luft aus dem kürzeren geschlossenen Schenkel verjagt und durch Quecksilber ersetzt ist. Es wird nun so viel Quecksilber nachgefüllt, daß das Niveau desselben im längern offenen Schenkel um einige Zoll unter dem obern Ende des mit Quecksilber gefüllten kürzern Schenkels steht. Die Flüssigkeit, deren Siedpunkt zu bestimmen ist, wird sodann in den längern Schenkel auf das Quecksilber gegossen und durch vorsichtiges Neigen in den andern Schenkel geführt, wo sie über dem Quecksilber sich ansammelt. Die Röhre wird in ein Wasser oder Oelbad getaucht und die Temperatur beobachtet, bei welcher die beiden Quecksilberoberflächen in den beiden Schenkeln gleich hoch stehen. Diese ist die Temperatur des Siedpunktes für den Barometerstand des Augenblicks. Diese Methode würde unstreitig sehr genaue Beobachtung gestatten, wenn es möglich wäre, die Temperatur des Oelbades so langsam zu steigern, daß die Quecksilberoberflächen einige Zeit auf derselben Höhe blieben und das Thermometer wirklich diejenige Temperatur annehmen könnte, die der Dampf im beobachteten Momente hat. Dieß ist aber um so schwieriger, als es hier auf sehr geringe Temperaturunterschiede ankommt. Ein halber Grad Temperaturerhöhung bringt

schon eine bedeutende Differenz der beiden Niveau's hervor. Daher stehen dieselben nur während eines Momentes auf derselben Höhe, und man ist nicht sicher, daß das Thermometer nun auch schon dieselbe Temperatur angenommen habe; es ist sogar zu vermuthen, daß dieses erst geschehe, wann die beiden Oberflächen längst nicht mehr dieselbe Höhe haben.

Für den vorliegenden Zweck war indess diese Genauigkeit, die nur bei Begründung von Gesetzen über Siedpunkte in Betracht kommen kann, entbehrlich. Im Oelbade, besonders wenn das Oel durch längeres Erhitzen dunkel geworden ist, wird die Beobachtung der Niveau's durch die Undurchsichtigkeit des Oels erschwert. Um diesem Uebelstande abzuhelpen, wird eine weitere Röhre, die an ihrem einen Ende mit einem Kork verschlossen ist, durch welchen das Thermometer gesteckt ist, mit Oel gefüllt und in das Bad umgestülpt. Der kürzere Schenkel der U-förmigen Röhre wird nun in diese Röhre eingeführt und kann daher über die Oberfläche des Oels im Bade erhoben und beobachtet werden.

Eine vorläufige Bestimmung des Siedpunktes mittelst des rohen Destillats ergab 101° .

Die Analyse des Destillats mußte mit Rücksicht auf den Phosphorsäuregehalt ganz in ähnlicher Weise vorgenommen werden, wie diejenige der biätherphosphorsauren Salze, nämlich durch Verbrennung mit vollständig oxydirtem Kupferoxyd im Sauerstoffstrome und Bestimmung des Gewichtsverlustes, den die Verbrennungsröhre nach dieser Operation zeigte. Es konnte auf diese Weise die ganze Zusammensetzung der Flüssigkeit in einem Versuche bestimmt werden. Um mich von der Genauigkeit der Methode zu überzeugen, verbrannte ich Alkohol auf diese Weise; der Gewichtsverlust der Röhre war genau gleich der angewandten Menge Alkohol.

Das rohe Destillat, so wie es bei zwei verschiedenen Bereitungen erhalten worden, wurde vorläufig analysirt. Ich erhielt folgende Resultate:

	Destillat.	gaben	Kohlen- säure.	Wasser.	Phos- phor- säure.	Kohlen- stoff.	Wasser- stoff.	Phos- phor- säure.
1. Bereitung	0,1590	—	0,1780	0,1200	0,0485	30,50 %	8,37 %	30,50 %
2. Bereitung	0,2562	—	0,3380	0,2040	0,0937	35,98	8,86	36,57

Die verschiedenen Werthe, welche aus diesen Analysen hervorgehen, zeigen, daß das Destillat von verschiedenen Bereitungen nicht dieselbe Zusammensetzung hat; werden diese Werthe indess auf Atomverhältnisse berechnet, so sieht man, daß die Verschiedenheit nur im Wassergehalt liegt. Es ergibt sich nämlich für die

1ste Bereitung.

2te Bereitung.

Ph : C = 1 : 12,1

Ph : C = 1 : 11,7

Das Verhältniß der Phosphorsäure zum Kohlenstoff ist also sehr nahe dasselbe, während das Destillat der zweiten Bereitung weniger Wasser enthält als das der ersten. Um dem Destillate das Wasser zu entziehen, konnte Chlorcalcium nicht angewendet werden; es zerfließt nämlich vollständig in dem Destillate und bildet damit eine syrupartige Flüssigkeit, aus der das Destillat durch Destillation nicht wieder gewonnen werden kann, denn es wird die Flüssigkeit dabei unter starkem Aufblähen zersetzt, und hinterläßt in der Retorte eine weiße Masse, die sich als phosphorsaurer Kalk erweist. Geglühtes kohlen-saures Kali führte dem gewünschten Ziele näher. Hatte die Flüssigkeit einige Zeit über solchem gestanden, so backte letzteres zusammen. Wurde das Destillat dann abgezogen und analysirt, so ergab die Analyse einen höhern Gehalt an Phosphorsäure und Kohlenstoff, und der Siedpunkt wurde höher (einmal $142\frac{1}{2}^{\circ}$) gefunden.

Die Ergebnisse dieser Analysen sind:

Destillat.	gaben	Kohlen- säure.	Wasser.	Phosphor- säure.	Kohlen- stoff.	Wasser- stoff.	Phos- phors.
In Procenten.							
0,2773	—	0,3850	0,2245	0,1058	37,87	8,80	38,15
0,5870	—	0,8340	0,4490		38,76	8,50	
0,3420	—		0,2600	0,1300		8,48	38,01
Mittel					38,31	8,59	38,08

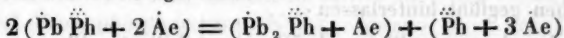
Das Verhältniß von 1 Atom Phosphorsäure auf 12 Atome Kohlenstoff, welches auch bei diesen Werthen eintrifft, führt auf die Zusammensetzung von 1 Atom Phosphorsäure auf 3 Atome Aether. Vergleichen wir die derselben entsprechenden Werthe mit den gefundenen:

	Gefunden.	Berechnet.
Phosphorsäure	38,08	39,15
Kohlenstoff	38,31	37,47
Wasserstoff	8,59	8,22
Sauerstoff	15,02	13,16

so ergibt sich allerdings eine nicht unbedeutende Differenz, die zeigt, daß das Destillat noch Wasser enthält.

Die Schwierigkeiten, die mit der Darstellung dieses Körpers verknüpft sind, verhinderten mich, weitere Entwässerungsversuche mit demselben vorzunehmen; es ist indess um so wahrscheinlicher, daß dieser letzte Gehalt an Wasser auch noch zu entfernen sey, als derselbe nicht einmal einem Atom Wasser auf drei Atome Aether entspricht. Indem ich mir die völlige Feststellung dieser Thatsache auf spätere Versuche vorbehalte, glaube ich mich doch durch diese Betrachtungen berechtigt, die untersuchte Flüssigkeit für einen Phosphorsäure-Aether zu halten, der aus einem Atom Phosphorsäure und drei Atomen Aether besteht.

Die Entstehung des Phosphorsäure-Aethers aus dem biätherphosphorsauren Bleioxyd ergibt sich aus den Bestimmungen, die oben (S. 305) über die Zersetzung dieses Salzes angegeben worden sind, in einer Weise, die durch folgende Formel ausgedrückt ist:



d. h. 2 Atome biätherphosphorsaures Bleioxyd zerlegen sich in 1 Atom ätherphosphorsaures Bleioxyd und 1 Atom phosphorsauren Aether. Den Beweis, daß dies in der That der wahre Vorgang ist, liefern die oben gefundenen Resultate in folgender Weise:

Wird das biätherphosphorsaure Bleioxyd gegläht, so hinterläßt es 58 Proc. phosphorsaures Bleioxyd, welches 43 Proc. Bleioxyd enthaltend, der Zusammensetzung $\text{Pb}_2 \ddot{\text{P}}\text{h}$ entspricht, es enthält dieses Salz aber in der That 71 Proc. phosphor-

saures Bleioxyd, welche nach der Formel $\text{Pb} \ddot{\text{P}}\text{h}$ zusammengesetzt sind. Der Unterschied beider Werthe, nämlich 13 Proc., kann nur Phosphorsäure seyn, die beim Glühen in Verbindung mit Aether entweicht. Auf 190° erhitzt, giebt das biätherphosphorsaure Bleioxyd 36 Theile Phosphorsäure-Aether und 64 Theile Rückstand. Diese 36 Theile Aether müssen ihrer Zusammensetzung zufolge 14 Theile Phosphorsäure enthalten, was so genau, als solche Bestimmungen es zulassen, mit der Menge der beim Glühen des Salzes entwichenen Phosphorsäure übereinstimmt. Zur Controlle dient die Zusammensetzung der 64 Theile Rückstand. Da das Bleisalz 71 Theile phosphorsaures Bleioxyd und das erhaltene Destillat 14 Theile Phosphorsäure enthält, so müssen sich in dem Rückstande noch 57 Theile phosphorsaures Bleioxyd und demnach 7 Theile organische Substanz finden. Werden diese 57 Theile phosphorsaures Bleioxyd als $\text{Pb}_2 \ddot{\text{P}}\text{h}$ gesetzt, was ja nach dem Obigen seyn muß, so entsprechen die 7 Theile organische Substanz einem Atom Aether.

Folgende Zusammenstellung wird die Uebersicht erleichtern:

2 Atome biätherphosphor-		
saures Bleioxyd . . .	$= 2 \text{Pb} + 2 \ddot{\text{P}}\text{h} + 4 \text{Äe.}$	
enthalten phosphorsaures		
Bleioxyd	71 Proc. $= 2 \text{Pb} + 2 \ddot{\text{P}}\text{h}$	
haben geglüht hinterlassen		
phosphorsaures Bleioxyd	58 - $= 2 \text{Pb} + \ddot{\text{P}}\text{h}$	
Es sind also entwichen		
Phosphorsäure . . .	13 Proc. $=$	$\ddot{\text{P}}\text{h}$
Auf 190° erhitzt, geben sie		
Phosphorsäure-Aether .	36 Proc.	
welcher enthält Posphor-		
säure	14 - $=$	$\ddot{\text{P}}\text{h}$
und Aether	22 - $=$	3 Äe.

hinterlassen Rückstand . . . 64 Proc.
 worin phosphorsaures Blei-
 oxyd (71—14) . . . 57 - = 2 Pb + Ph
 und organische Substanz . 7 - = 1 Ac.

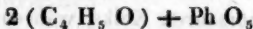
Dafs die Zersetzung der angegebenen Formel bald mehr, bald weniger folgt, je nach den sie begleitenden Umständen, scheint der variirende Wassergehalt des Phosphorsäure-Aethers zu beweisen, welches zwar in der Formel keine Erklärung findet, sich aber wohl aus einer weitem Zersetzung herleiten liesse, wenn nicht angenommen werden mufs, dafs der Aether Wasser aus der Luft anziehe. Dieselbe Zersetzung scheint auch mit dem Bleisalze vor sich zu gehen, wenn seine wäfsrige Lösung längere Zeit erwärmt wird. Wie schon oben erwähnt, wird sie hierbei stärker sauer, und es tritt der Geruch des Destillats auf. Hinzugefügtes kohlen-saures Bleioxyd wird von der Flüssigkeit zersetzt, unter Abscheidung eines unlöslichen Niederschlages, der von der Flüssigkeit getrennt, gut gewaschen und mit concentrirter Schwefelsäure erhitzt, durch bedeutende Schwärzung seinen Gehalt an organischer Substanz anzeigt.

Nur bei dem Bleisalze wurde eine so einfache Zersetzung beobachtet; die andern von mir untersuchten Salze scheinen zu zeigen, dafs die Biätherphosphorsäure bei Gegenwart stärkerer Basen neben dem Destillat und der Aetherphosphorsäure auch Phosphorsäure bildet. Das Kalksalz hinterläfst nach dem Glühen im Mittel aus zwei Versuchen 48,1 Proc. phosphorsauren Kalks, während es in der That 57,8 Proc. von demselben enthält. Diese Zahlen führen zu Resultaten, die weder mit denen des Bleisalzes übereinstimmen, noch für sich einfach sind; sie zeigen nur, dafs aus dem Kalksalze auf gleich viel Biätherphosphorsäure weniger Phosphorsäure-Aether erhalten werden kann, als aus dem Bleisalze. Wird das Barytsalz einige Zeit auf 180° erhitzt, und dann wieder mit Wasser gelöst, so bleibt ein unlöslicher Rückstand, der keine organische Substanz enthält und phosphorsaures Baryt ist, während die Lösung

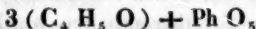
schwach die Reactionen der Aetherphosphorsäure angiebt. In demselben Sinne zersetzt sich auch das Kalisalz; ich habe es zwar im reinen Zustande nicht untersucht, allein folgender Versuch genügte zu diesem Zwecke: Die über Alkohol zerflossene Phosphorsäure wurde mit absolutem Alkohol verdünnt und mit kohlen saurem Kali gesättigt. Es bildeten sich die Kalisalze der Aetherphosphorsäure und Biätherphosphorsäure, welche in der Lösung blieben, während sich etwas phosphorsaures Kali ausschied. Wurde nun die Flüssigkeit in der Wärme eingedampft, so wurde sie sauer und zersetzte frisch hinzugefügtes kohlen saures Kali unter Abscheidung von phosphorsaurem Kali. Diese Phosphorsäure konnte nur von der Biätherphosphorsäure herrühren, da die Aetherphosphorsäure, wie schon aus Pelouze's Versuchen hervorgeht, sehr beständig ist.

IX.

Fassen wir die im Laufe dieser Untersuchung gefundenen Resultate zusammen, so stellt sich der Hergang der Einwirkung der wasserfreien Phosphorsäure auf Aether und Alkohol folgendermassen dar: Die mit diesen Körpern zerflossene oder in dieselben eingetragene Phosphorsäure er giebt, wenn sie mit Wasser verdünnt und mit Basen gesättigt wird, zwei Säuren, deren Zusammensetzung im wasserfreien Zustande den Formeln



entspricht. Schon vor der Verdünnung mit Wasser scheint, wenn auch in geringer Menge, eine Verbindung von der Zusammensetzung



gebildet zu werden. Freie Phosphorsäure scheidet sich bei der Verdünnung mit Wasser nur in sehr unbedeutender Menge aus, wie ein Versuch zeigen wird, der gleich angeführt werden soll.

Es entsteht nun die Frage, ob diese zwei Säuren unmittelbare Producte der Einwirkung seyen, oder ob vielleicht die eine aus der andern, oder beide aus einer unbekannten erst im Laufe der Operationen entstehen.

Um den Einfluss der Verdünnung mit Wasser kennen zu lernen, stellte ich folgenden Versuch an. Eine Quantität der über Alkohol zerflossnen Phosphorsäure wurde nicht mit Wasser, sondern mit absolutem Alkohol verdünnt und mit kohlensaurem Kali gesättigt. Die hierbei ausgeschiedene Menge von phosphorsaurem Kali war sehr gering. Die hiervon getrennte Flüssigkeit wurde mit einer alkoholischen Lösung von Chlorcalcium versetzt. Der dadurch entstandene Niederschlag wurde filtrirt und die Lösung der Verdunstung an der Luft überlassen. Es schieden sich hierbei Krystalle von Chlorkalium und etwas biätherphosphorsaurem Kalk aus, der leicht durch seine Eigenschaften und seine Zersetzung in höherer Temperatur erkannt wurde; während ein Syrup von Chlorcalciumalkoholat zurückblieb. Der Kalkniederschlag wurde mit verdünntem Alkohol ausgewaschen, welcher größere Mengen biätherphosphorsauren Kalks löste, während ätherphosphorsaurer Kalk, der sich durch seine Schwerlöslichkeit in Wasser und Alkohol, wie durch seinen Gehalt an organischer Substanz kenntlich machte, zurückblieb. Dieser Versuch, der die beiden Säuren lieferte, auch ohne Anwendung von Wasser, scheint zu beweisen, daß diese Säuren in der That unmittelbare Producte der Einwirkung sind. Damit dieser Versuch indess die Frage völlig entscheide, würden demselben allerdings noch die Analysen der so erhaltenen Salze hinzuzufügen seyn.

Wir werden es daher nur als wahrscheinlich annehmen, daß bei der fraglichen Einwirkung von der wasserfreien Phosphorsäure unmittelbar ein Theil ein Atom Aether, ein anderer zwei, ein dritter drei Atome Aether aufnehme. Hierbei ist es gleichgültig, ob der Aether als solcher oder mit 1 Atom Wasser zu Alkohol verbunden der Phosphorsäure geboten werde. Die Verdünnung der so gebildeten Säuren mit Wasser und Sättigung durch Basen scheint dann

keine Veränderung zur Folge zu haben, falls nicht anhaltend erwärmt wird. In diesem Falle wandelt sich die Biätherphosphorsäure je nach der Basis, mit der sie verbunden ist, unter Bildung von Phosphorsäure-Aether in Aetherphosphorsäure oder Phosphorsäure oder auch in beide um. Andere Producte der Einwirkung wurden unter den genannten Umständen nicht bemerkt.

Wurde dagegen die Phosphorsäure ohne äussere Abkühlung und in grössern Mengen auf einmal in Alkohol eingetragen, so war stets die Entwicklung von kohlenwasserstoffartigen Dämpfen (wahrscheinlich Elaylgas) bemerklich.

Die Versuche von G. Kuhlmann über die Einwirkung wasserfreier Phosphorsäure auf Alkohol in höherer Temperatur haben ergeben, dass unter diesen Umständen wenig Aether, dagegen grösstentheils Elaylgas entsteht.

Ich wiederholte diese Versuche in der Erwartung, dass die Destillation der mit Alkohol zerflossnen Phosphorsäure Phosphorsäure-Aether gewinnen lasse. Das Resultat war negativ; es schien, dass die freie Aetherphosphorsäure und Phosphorsäure die Bildung des Aethers verhinderten. Deshalb versetzte ich die zerflossene Phosphorsäure mit Glätte einmal im Verhältniss 1 Atom : 1 Atom, ein andermal von 2 Atome : 1 Atom der angewandten Phosphorsäure. Das Bleioxyd werde ohne bedeutende Erwärmung nach und nach aufgenommen, in dem sich die Flüssigkeit völlig verdickte. Wurde die so erhaltene Masse destillirt, so erhielt ich auch in diesem Falle keinen Phosphorsäure-Aether. Es ist indess trotz dieser ungünstigen Resultate denkbar, dass unter etwas veränderten Umständen die Bildung des Aethers sich auch bei direkter Einwirkung der Phosphorsäure auf Alkohol erzielen lasse.

Die im Vorhergehenden abgehandelten Verbindungen geben zu einigen vergleichenden Betrachtungen Anlass, die ich mich nicht enthalten kann, noch mit wenigen Worten zu berühren.

Diese Stoffe gehören offenbar theils der Klasse der gepaarten Säuren, theils derjenigen der neutralen Aetherverbindungen an.

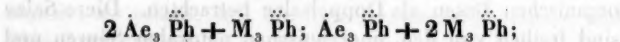
Unter den erstern kommt hier nur diejenige Abtheilung in Betracht, welche durch die Einwirkung wasserhaltiger Schwefelsäure auf die Alkohole der verschiedenen Aetherarten erhalten worden sind, die Aethyloxyd-, Methyloxyd-, Amyloxyd-Schwefelsäuren und die gepaarten Schwefelsäuren verwandter Art. Sie sind dadurch charakterisirt, daß ihre Sättigungs-Capacität der Hälfte ihres Schwefelsäuregehalts entspricht, und daß sie zwei Atome Schwefelsäure auf ein Atom eines organischen Körpers enthalten, den die Radicaltheorie als organisches Oxyd, als eine Basis betrachtet. In Folge dieser Zusammensetzung stehen diese Säuren in naher Beziehung zu den neutralen Verbindungen derselben Oxyde mit unorganischen und organischen Säuren. Diese letztern lassen sich als neutrale, erstere Säuren als saure Salze und die Verbindungen dieser mit unorganischen Basen als Doppelsalze betrachten. Diese Salze sind freilich von den unorganischen neutralen Säuren und Doppelsalzen durch den wichtigen Unterschied getrennt, daß weder das organische Oxyd auf gewöhnliche Art durch Basen ausgeschieden, noch die unorganische Säure durch die gewöhnlichen Reagentien nachgewiesen werden kann. Ausser der Schwefelsäure sind bis jetzt auch von andern Säuren, wie der Kohlensäure, Chlorsäure, Camphorsäure u.a.m. Verbindungen bekannt geworden, die ganz ähnliche Verhältnisse zeigen; und zwar geht, wenn wir das neulich dargestellte neutrale schwefelsaure Aethyloxyd mit hinzurechnen, aus den bekannt gewordenen Untersuchungen hervor, daß diese Säuren sowohl neutrale als saure Salze mit den Aetherarten zu bilden vermögen.

Die abgehandelten Verbindungen der Phosphorsäure mit Aethyloxyd stehen in einem durchaus analogen Verhältniß zu den Salzen der gewöhnlichen Phosphorsäure. Wir haben nämlich eine neutrale Verbindung von 1 Atom Phosphorsäure auf 3 Atome Aethyloxyd; eine Säure bestehend

aus 1 Atom Phosphorsäure und 2 Atome Aethyloxyd, welche noch 1 Atom Basis sättigt, und eine Säure, bestehend aus 1 Atom Phosphorsäure auf 1 Atom Aethyloxyd, welche 2 Atome Basis aufnimmt, und können dieselben nach der Graham'schen Betrachtungsweise der phosphorsauren Salze schreiben:

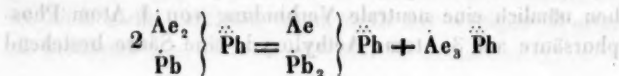


so daß das Aethyloxyd ganz die Rolle einer Basis spielt, durch welche das Metalloxyd vertreten ist, während die Salze der beiden Säuren nach Berzelius, der diejenigen phosphorsauren Salze, in welchen nach Graham das Metalloxyd theilweise durch Wasser ersetzt ist, als Verbindungen von Phosphorsäurehydrat mit dreibasisch phosphorsaurem Metalloxyd betrachtet, folgendermaßen angesehen werden müssen:

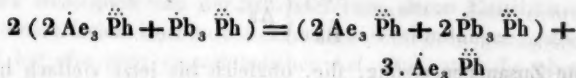


d. h. die Aetherphosphorsäuren sind Doppelsalze von phosphorsaurem Aethyloxyd mit dreibasisch phosphorsaurem Metalloxyd.

Wenn wir Aetherverbindungen der Phosphorsäure als Salze betrachten, so geschieht dieß mit nicht mehr und nicht weniger Recht, als es bei den oben erwähnten sauren und neutralen Aetherverbindungen anderer Säuren geschehen ist, denn auch bei diesen tritt jene Eigenthümlichkeit auf, daß der Aether in der Kälte durch Basen nicht ausgetrieben werden, die Phosphorsäure als solche nicht erkannt werden kann. Die Zersetzung des biätherphosphorsauren Bleioxyds in höherer Temperatur läßt sich nach Graham wie nach Berzelius darstellen, ohne für die eine der Ansichten zu entscheiden. Die erstere, welche aus folgender Formel ersichtlich ist:



hat zwar auch hier den Vorzug der Einfachheit, setzt aber die wirkliche Bildung des phosphorsauren Aethyloxyds voraus; die letztere, nach welcher der Vorgang folgender ist:

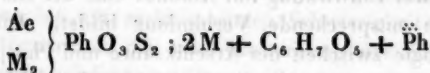


macht die Abscheidung des schon gebildeten phosphorsauren Aethyloxyds leicht möglich, erklärt aber nicht, warum diese Abscheidung nicht so weit gehen kann, daß $\text{Pb}_3 \ddot{\text{P}}\text{h}$ zurückbleibt. Daß dies nicht der Fall ist, sondern Ae , $\text{Pb}_2 \ddot{\text{P}}\text{h}$ und schliesslich $\text{Pb}_2 \ddot{\text{P}}\text{h}$ zurückbleibt, wissen wir aus den oben mitgetheilten Versuchen.

In Bezug auf die phosphorsauren Salze sind bekanntlich die Ansichten auch in sofern getheilt, als den Einen die Salze, welche zwei Atome Metalloxyd enthalten, als neutral, die drei Atome Basis enthalten, als basische Salze gelten, während eben die letztern von den Andern als neutral betrachtet werden. Die Zusammensetzung der Biätherphosphorsäure und des phosphorsauren Aethyloxyds möchte nach meinem Dafürhalten nicht ohne Gewicht seyn für die letztere dieser Betrachtungsweisen, denn nach Analogie der ersteren müßte die Säure die neutrale, der Aether die basische Verbindung seyn.

Die übrigen gepaarten Phosphorsäuren, welche bekannt geworden sind, schliessen sich in allen ihren Verhältnissen den abgehandelten an.

Der Aetherphosphorsäure entsprechen die Aethersulfoxylphosphorsäure von Cloez ¹⁾ und die Glycerinphosphorsäure von Pelouze, deren Salze durch die Formeln



ausgedrückt werden.

Eine der Biätherphosphorsäure analoge Zusammensetzung

1) *Comptes rendus*. XXIV. 389.

zung scheint die von d'Arcet ¹⁾ entdeckte Aetherarseniksäure zu haben, deren Barytsalz angegeben wird:



eine Zusammensetzung, die, obgleich bis jetzt vielfach bezweifelt, nunmehr nicht unwahrscheinlich seyn dürfte.

Wie die Phosphorsäure, so scheint auch die phosphorige Säure ihren Charakter, wie er aus den unorganischen Salzen bekannt ist, in den Aetherverbindungen zu bewahren; die von Wurtz dargestellten Verbindungen dieser Säure mit Aethyl- und Amyloxyd, welche theils sauer, theils neutral sind, stehen daher zu den phosphorsauren Salzen in demselben Verhältniß wie die Aetherverbindungen der Phosphorsäure zu den phosphorsauren Salzen. Ob die Unterphosphorige Säure ähnliche Verhältnisse zeigt, lassen die spärlichen Thatsachen, welche hierher gehören, noch nicht übersehen.

Was die Bildung dieser Verbindungen anbetrifft, so ergibt sich aus der vorliegenden Untersuchung wie aus der Darstellungsweise der andern hier genannten Verbindungen, daß die wasserhaltige Phosphorsäure bei ihrer Einwirkung auf einen Aether oder dessen Alkohol nicht mehr als ein Atom der erstern aufzunehmen vermag, daß aber leicht Verbindungen dieser wie der phosphorigen Säure mit mehreren Atomen des organischen Oxyds entstehen, wenn die Säure wasserfrei oder wie bei den Verbindungen von Wurtz, im Entstehungsmomente mit dem Aether oder dessen Alkohol in Berührung kommt. Dieses mag der Grund seyn, warum die Arseniksäure, die eben gewöhnlich wasserfrei ist, bei ihrer Einwirkung auf Alkohol eine der Biätherphosphorsäure entsprechende Verbindung bildet. Dürfen wir die Analogie zwischen der Arseniksäure und Phosphorsäure verfolgen, so müssen wir allerdings vermuthen, daß zugleich mit jener Aetherarseniksäure auch eine andere Säure von der Zusammensetzung der Aetherphosphorsäure entstehe. Sofern

1) *Annales de chimie*. 1836. Janv.

sich also die aus der Einwirkung wasserfreier Säuren entsprungenen Verbindungen eng anschließen an die mit wasserhaltigen dargestellten, unterscheidet sich die Phosphorsäure wesentlich von der Schwefelsäure, deren Einwirkung im wasserfreien Zustande bekanntlich Verbindungen geliefert hat, die ganz eigenthümlicher Art sind, und die eben deshalb noch wichtige Aufschlüsse versprechen möchten.

IX. *Ueber die quantitative Bestimmung der Molybdänsäure; von Heinrich Rose.*

Es ist schwieriger, die Menge der Molybdänsäure in ihren Auflösungen, namentlich in der des Ammoniaks zu bestimmen, als dies bei der Wolframsäure der Fall ist. Letztere braucht nur abgedampft, und der trockne Rückstand beim Zutritt der Luft geglüht zu werden, um die Wolframsäure ihrer Menge nach zu finden. Da sie ganz feuerbeständig ist, so ist beim Glühen kein Verlust zu befürchten. Behandelt man aber auf ähnliche Weise eine ammoniakalische Auflösung der Molybdänsäure, so kann der trockne Rückstand nicht füglich beim Zutritt der Luft geglüht werden, um die flüchtigen Substanzen zu verjagen. Denn die Molybdänsäure ist flüchtig, und wenn sie auch schwerflüchtig ist, so kann doch, besonders beim Zutritt der Luft, eine nicht unbeträchtliche Menge der Säure verjagt werden.

Man kann zwar aus den sauer gemachten und verdünnten Auflösungen die Molybdänsäure mittelst Schwefelwasserstoffgas als braunes Schwefelmolybdän fallen; aber diese Fällung ist mit nicht geringen Schwierigkeiten verbunden. Denn durch die erste Einwirkung des Schwefelwasserstoffgases entsteht eine blaue Auflösung, und erst durch einen bedeutenden Ueberschuß des Schwefelwasserstoffgases wird die Molybdänsäure als braunes Schwefelmolybdän gefällt. Die vom Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit, be-

sonders aber das Waschwasser, sind indessen gewöhnlich noch trüblich gefärbt. Man muß deshalb beide erwärmen, und mit Schwefelwasserstoffwasser versetzen, wodurch eine geringe Menge von Schwefelmolybdän sich ausscheidet. Diese Operation muß man mehrere Male wiederholen, denn man gewinnt immer noch kleine Mengen von Schwefelmolybdän, welche dem zuerst erhaltenen Niederschlage hinzugefügt werden müssen. Endlich erhält man eine beinahe farblose Flüssigkeit, aus welcher durch Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefelmolybdän mehr gefällt werden kann. — Das erhaltene braune Schwefelmolybdän wird dann, nach vorsichtigem Trocknen, seinem Gewichte nach bestimmt, und eine gewogene Menge davon in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas geglüht, wodurch es sich in graues Schwefelmolybdän (MoS^2) verwandelt, aus welchem man den Gehalt an Molybdän berechnet.

Man kann auch eine ammoniakalische Auflösung der Molybdänsäure mit einem Uebermaafs von Schwefelammonium versetzen, in welchem sich das entstandene Schwefelmolybdän leicht auflöst. Wenn man die Auflösung einige Zeit stehen läßt, färbt sie sich goldgelb; man verdünnt sie darauf mit Wasser, und übersättigt sie mit Chlorwasserstoffsäure, oder besser mit verdünnter Salpetersäure, wodurch Schwefelmolybdän gefällt wird, das mit Wasserstoffgas, wie es eben erörtert wurde, behandelt werden muß. Aber auch bei dieser Methode hat man mit ähnlichen Schwierigkeiten bei der gänzlichen Abscheidung des Schwefelmolybdäns zu kämpfen, wie bei der oben erwähnten.

Alle diese Schwierigkeiten umgeht man aber, wenn man die Molybdänsäure auf die Weise quantitativ bestimmt, daß man sie in Molybdänoxyd verwandelt. Diefes geschieht am besten so, daß man die Säure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt. Erhitzt man über der Spirituslampe bei nicht zu starker Hitze, so kann man sicher seyn, daß sich nur Oxyd und nicht zugleich kleine Mengen von metallischem Molybdän bilden. Das Erhitzen kann in einem Platintiegel geschehen, durch dessen durchbohrten Deckel man

man das Wasserstoffgas in den Tiegel leitet. Man erhitzt so lange, bis das Gewicht des Molybdänoxyds, aus welchem man das der Molybdänsäure berechnet, unverändert bleibt.

Nach dieser Methode erhält man genaue Resultate. Wenn man vor der Erhitzung den Apparat mit Wasserstoffgas angefüllt hat, so erleidet man keinen Verlust durch Verflüchtigung von Molybdänsäure; das Molybdänoxyd ist gar nicht flüchtig.

Nach einem Versuche, von Herrn Weber angestellt, gaben 2,312 Grm. Molybdänsäure auf die erwähnte Weise in einem Strome von Wasserstoffgas erhitzt 2,041 Grm. Molybdänoxyd. Der Rechnung nach hätten 2,053 Grm. erhalten werden müssen.

Ist in einer Flüssigkeit die Molybdänsäure in Ammoniak aufgelöst, so wird sie vorsichtig zur Trockniss abgedampft, und die trockne Masse auf dieselbe Weise wie reine Molybdänsäure in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt, um sie in Oxyd zu verwandeln. Auch diese Operation kann in einem Platintiegel geschehen. Im Anfange muß man aber den Tiegel sehr langsam und schwach erhitzen, weil zuerst ein starkes Schäumen stattfinden kann, wodurch ein Verlust oft nicht zu vermeiden seyn würde. Bei gehöriger Vorsicht erhält man aber sehr genaue Resultate.

5,703 Grm. von krystallisirtem molybdänsauren Ammoniumoxyd hinterließen nach dem Glühen in Wasserstoffgas 4,171 Grm. Molybdänoxyd. Ist das Salz nach der Formel $\text{NH}^4 \text{Mo}$ zusammengesetzt, so hätten 4,185 Grm. Molybdänoxyd erhalten werden müssen.

Da aber beim Erhitzen des Salzes ein starkes Schäumen stattgefunden hatte, wodurch ein kleiner Verlust entstanden seyn mußte, so wurde der Versuch mit größerer Vorsicht von Herrn Weber wiederholt. 3,3285 Grm. des ammoniakalischen Salzes gaben nach der Erhitzung im Wasserstoffgase 2,445 Grm. Molybdänoxyd. Der Berechnung nach hätten 2,443 Grm. erhalten werden müssen.

Wenn die Molybdänsäure in einer alkalischen Auflösung enthalten ist, so kann man sie durch eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul vollständig fällen, nachdem die Flüssigkeit durch Salpetersäure neutralisirt worden ist. Diefs ist unstreitig die beste Methode der Ausscheidung der Molybdänsäure, da das molybdänsaure Quecksilberoxydul in einem Ueberschufs der hinzugefügten Quecksilberoxydulauflösung ganz unlöslich ist. War kohlensaures Alkali vorhanden, so läßt man nach der Sättigung mit Salpetersäure das Ganze 12 bis 24 Stunden an einem etwas erwärmten Orte stehen, damit die Kohlensäure aus der oft sehr verdünnten Auflösung entweichen kann. Der Niederschlag des molybdänsauren Quecksilberoxyduls ist von gelber Farbe, und sehr voluminös, sinkt aber nach mehrstündigem Stehen sehr zusammen. Nach dem Filtriren auf einem bei 100° C. getrockneten, gewogenen Filtrum wäscht man ihn mit einer sehr verdünnten Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul aus, da er in reinem Wasser etwas auflöslich ist. Nach dem vollständigen Trocknen bei 100° C. und nach genauem Wägen nimmt man den Niederschlag von dem Filtrum und behandelt denselben in einem Platin- oder Porcellantiegel mit Wasserstoffgas unter einem gut ziehenden Rauchfange auf dieselbe Weise, wie Molybdänsäure oder molybdänsaures Ammoniak. Man erhält Molybdänoxyd, aus dessen Menge man die der Molybdänsäure berechnet. Das am Filtrum haftende wird mit demselben gewogen, und die Menge des Molybdänoxyds darin berechnet.

Diese Methode giebt sehr genaue Resultate. Wenn in der Auflösung sehr viel von einem alkalischen Chlormetall enthalten ist, so wird durch dessen Gegenwart das molybdänsaure Quecksilberoxydul mit sehr vielem Quecksilberchlorür gemengt, das jedoch beim Glühen in Wasserstoffgas ganz verflüchtigt wird. Besser ist es aber, die Gegenwart des Chlormetalls zu vermeiden, um den Niederschlag nicht zu voluminös zu machen.

Man kann bei dieser Methode zugleich die Menge des

feuerbeständigen Alkali's genau bestimmen, das mit der Molybdänsäure verbunden war. Man setzt zu der vom molybdänsauren Quecksilberoxydul abfiltrirten Flüssigkeit Schwefelsäure, und concentrirt dieselbe durch Abdampfen. Es scheidet sich schwefelsaures Quecksilberoxydul aus, das sich beim Eindampfen der Flüssigkeit in gelbes, basisch schwefelsaures Quecksilberoxyd verwandelt. Die trockne Masse wird mit heissem Wasser ausgezogen, der gelbe Rückstand abfiltrirt, und die filtrirte Flüssigkeit bis zur Trockniss verdampft. Die trockne Masse, die fast nur aus saurem schwefelsauren Alkali besteht, wird auf die bekannte Weise durch Glühen mit kohlsaurem Ammoniak in das neutrale Salz verwandelt. — Das Behandeln der Flüssigkeit mit Schwefelsäure ist schon deshalb nothwendig, um die Salpetersäure von derselben vollständig zu verjagen.

Herr Weber hat nach dieser Methode das molybdänsaure Natron analysirt. Das Salz wurde durch Auflösen von Molybdänsäure in einer Auflösung von kohlsaurem Natron bereitet. Es wurde mit dem Zusetzen von Molybdänsäure so lange fortgefahren, bis keine Kohlensäure mehr ausgetrieben wurde, und Molybdänsäure ungelöst zurückblieb. Die filtrirte Flüssigkeit gab beim Eindampfen keine Krystalle, sondern nur krystallinische Krusten, die noch einmal in wenigem Wasser aufgelöst wurden. Das Salz wurde mit kaltem Wasser abgewaschen, zwischen Löschpapier gut geprefst, bei 100° C. getrocknet, und sodann gegläht. 2,679 Grm. des getrockneten Salzes wogen nach dem Glühen 2,641 Grm. Es hatte also nur 1,41 Proc. Wasser verloren.

Das Salz war beim Glühen geschmolzen; die geschmolzene Masse bildete nach dem Erkalten ein Haufwerk von Krystallnadeln. Sie löste sich etwas schwierig im Wasser auf. Die Auflösung wurde mit salpetersaurem Quecksilberoxydul gefällt, der Niederschlag vom Filtrum getrennt, und dieses für sich verbrannt, wobei etwas Molybdänsäure sich verflüchtigt. Die Asche des Filtrums wurde mit dem molybdänsauren Quecksilberoxydul in Wasserstoffgas erhitzt.

Es wurden erhalten:

2,109 Grm.	Molybdänoxyd	oder 78,72 Proc.	Molybdänsäure
0,503	-	Natron	18,77
0,038	-	Wasser	1,41
			<hr/> 98,90 Proc.

Betrachtet man den Wassergehalt als nicht wesentlich, so besteht das geglühte Salz im Hundert aus:

79,85	Molybdänsäure
19,04	Natron
<hr/> 98,89	

Die Sauerstoffmengen der Säure und des Natrons verhalten sich wie 26,66 : 4,86, also nicht ganz wie 6 : 1. —

Wäre das Salz zweifach molybdänsaures Natron, Na Mo_2 , so würde dasselbe im Hundert enthalten:

82,14	Molybdänsäure
17,86	Natron
<hr/> 100,00	

Da sich aber beim Verbrennen des Filtrums etwas Molybdänsäure verflüchtigt hatte, so wurde die Analyse ganz auf die oben beschriebene Weise wiederholt. Es wurden aus 1,432 Grm. nicht geschmolzenem Salze 1,035 Grm. Molybdänoxyd erhalten, welche 81,35 Proc. Molybdänsäure entsprechen; im geglühten Salze würden also 82,61 Proc. davon enthalten seyn, was mit der berechneten Zusammensetzung des sauren Salzes übereinstimmt. — Der Natrongehalt wurde bei der zweiten Analyse nicht bestimmt.

Die Verbindungen der Molybdänsäure mit den feuerbeständigen Alkalien können auch durch Chlorammonium zerlegt werden. Man mengt sie im trocknen Zustande mit einem Ueberschusse des ammoniakalischen Salzes, und glüht sie damit. Wenn die Molybdänsäure als saures Salz mit dem Alkali verbunden ist, so schmilzt die Masse nicht; die Säure verwandelt sich aber in Molybdänoxyd. Man mengt mit neuen Quantitäten von Chlorammonium und glüht von neuem so lange, bis nach dem Glühen keine Gewichtszunahme mehr stattfindet. Die geglühte Masse wird mit

Wasser behandelt, wobei Molybdänoxyd ungelöst zurückbleibt, das auf einem gewogenen Filtrum filtrirt, und bei 100° C. getrocknet werden muß. Die vom Molybdänoxyd getrennte Flüssigkeit enthält das Alkali als alkalisches Chlor-metall.

Diese Methode giebt hinsichtlich der Bestimmung der Molybdänsäure nicht ein so genaues Resultat, wie die vermittelst salpetersauren Quecksilberoxyduls, da sich ein kleiner Theil der Säure durch Chlorammonium zu Metall reducirt. Herr Weber erhielt aus 2,098 Grm. des zweifach molybdänsauren Natrons durch Glühen 2,065 Grm. Es hatten sich 0,033 Grm. Wasser verflüchtigt. Der Rückstand, einige Male mit Chlorammonium geglüht, wog 2,185 Grm. und hinterließ bei der Behandlung mit Wasser 1,444 Grm. Molybdänoxyd. Aus der filtrirten Flüssigkeit wurde das Natron als schwefelsaures Salz bestimmt, und 0,895 Grm. erhalten. Nach dieser Analyse war die Zusammensetzung des Salzes:

77,45	Molybdänsäure
18,68	Natron
1,57	Wasser
97,70	

Das Resultat weicht von der berechneten Zusammensetzung mehr ab, als das, welches durch die Analyse durch salpetersaures Quecksilberoxydul erhalten wurde. Aber der Verlust ist dadurch entstanden, daß das erhaltene Molybdänoxyd Metall enthielt.

Die Methode, die molybdänsauren Alkalien durch Chlorammonium zu zerlegen, kann besonders dann mit Vortheil angewendet werden, wenn die Verbindung sehr schwer im Wasser löslich ist ¹⁾.

- 1) Nachdem diese Abhandlung schon dem Herausgeber dieser Annalen übergeben worden war, erschien in dem Journal für practische Chemie eine ausführliche Arbeit über einige Verbindungen und über das Atomgewicht des Molybdäns von L. Svanberg und H. Struve. Es konnte deshalb auf dieselbe nicht Rücksicht genommen werden.

X. Ueber eine sehr eigenthümliche Structur und ein merkwürdiges Lichtbild im Hirnsande der Zirbeldrüse des Menschen; von C. G. Ehrenberg.

Die Zirbeldrüse als unterer Centraltheil des Gehirns erscheint bei einem genauern Studium doch sonderbar genug eigenthümlich, um die Aufmerksamkeit der Physiologie mehr zu verdienen, als sie ihr bisher neuerlich geschenkt worden ist.

Des Cartes sprach 1664 die Meinung aus, daß wohl die Zirbeldrüse der eigentliche Sitz der Seele sey. Sömmerring, der geniale medicinische Naturforscher, beschäftigte sich bis 1796 mit einer Kritik dieser Idee, ohne sich mit ihr zu befreunden. Schon 1785 hatte er bestätigt, was Justus Fesl in Erlangen vor 100 Jahren beobachtet hatte, nämlich anstatt eines ätherischen Fluidums, Sand und Steine in der Zirbeldrüse. Früher war man der Meinung, daß nur Geisteskranke solchen Sand im Gehirn entwickelten. J. F. Meckel, der Hallische Anatom, stellte 1817 fest ¹⁾, daß solcher Hirnsand keinem Menschen fehle, da er ihn nie fehlen sah. Allerdings bestätigten die neuern Forschungen Meckel's Ausspruch, und ich selbst, früher zweifelnd, bin jetzt geneigt, aus innern Gründen, den Hirnsand der Zirbel als nicht krankhafte, regelmäßige Bildung anzusehen.

Die chemische Natur des Hirnsandes ist, seit Gordon's englischer Anatomie, für phosphorsauren Kalk, der Knochen-substanz gleich, gehalten worden. Nach Pfaff's Untersuchung in Meckel's Archiv III. 1817. soll er aus phosphorsaurem und kohlensaurem Kalk und Eiweiß bestehen. Talkerde vermuthet er nur darin, hat sie aber nicht gefunden, wie oft fälschlich angegeben wird. Den Hirnsand hatte ihm Sömmerring geliefert.

Vor nun 15 Jahren gab ich in diesen Annalen ²⁾ einen

1) Handb. d. Anatomie. III. 499.

2) Poggendorff's Annalen, 28. S. 465. 1833.

Aufsatz über normale Krystallbildung im lebenden Thierkörper, mit Ausschluss der peripherischen Muschelschalen und Echinodermen-Gehäuse, worin ich einen andern Gesichtspunkt von Wichtigkeit für solche Bildungen hervorhob, den nämlich, „dass sie wohl Niederlagen einer dem Organismus nothwendigen oder besonders nützlichen Substanz seyen, welche *chemisch rein* in der Nähe des Verbrauches gehalten und, wie die Fettablagerung, gelegentlich wieder aufgelöst und gebraucht werden solle.“ Es bezog sich dies auf die am Rückenmarkskanal und Hinterhaupt der Frösche und Fische, am Gehirn der Fledermäuse, im Bauchfelle der Fische und an den Augentielen der Medusen u. s. w. aufgefundenen fertigen, zum Theil sehr ausgedehnten Krystall-Ablagerungen, die man nicht etwa mit solchen Krystallen verwechseln darf, welche aus allen Flüssigkeiten beim Verdunsten anschießen, und daher auch in den sich verdichtenden Excreten nothwendig vorkommen.

Seitdem ich diesen Gegenstand normaler Krystall-Ablagerung in der Nähe edler Nerventheile angeregt hatte, ist er von Andern vielfach aufgefasst und durch Beobachtung an Material bezeichnet worden. Dr. Gluge in Brüssel hat 1838 und Henle in seiner Allgemeinen Anatomie, 1841, S. 8 u. 882 Vieles zusammengestellt. Am reichhaltigsten und schärfsten sind die krystallinischen Ablagerungen im lebenden Körper und aus dessen Säften von Dr. Carl Schmidt 1846 krystallographisch und chemisch gründlich abgehandelt ¹⁾. Man wird künftig den von mir genommenen Gesichtspunkt jedoch strenger festhalten müssen, um nicht durch zu eifrige Zusammenfassung nicht völlig gleichartiger Erscheinungen den physiologischen Werth des Ganzen nach Art der älteren Mikrographen zu schwächen.

Dr. Remak vergleicht 1838 den Hirnsand mit den geschwänzten Kugeln mit Kerne in den Nerven-Ganglien, welche ich 1833 aus Vögeln angezeigt, und 1836 aus Schnecken, Käfern und Blutegel-Ganglien abgebildet hatte und die Va-

1) Entwurf einer allgem. Untersuchungs-Methode der Säfte und Excrete des thierischen Organismus. Mitau und Leipzig, 1846.

lentin 1837 ausführlicher in den Ganglien aufgesucht und beschrieben hat. Nach Anwendung von Salzsäure blieb, wie Remak sagt, eine solche Ganglienkugel mit Kerne zurück. Vielleicht giebt es solchen inkrustirten Ganglienkugeln ähnliche Dinge nur in der *pia mater*, wo sie Remak aus einem 70jährigen Alten gleichzeitig anzeigt, die aber von den ganz anders gebildeten Hirnsandkugeln sonach sehr abweichen. Remak, *Observat. anatom. de syst. nervosi structura* 1838. *Dissert. inaugur.*

Noch ist zu bemerken, dafs, wie Meckel aufgezeichnet hat, nicht in der Jugend, nicht im Alter der Hirnsand bei Menschen am häufigsten erscheint. Er findet sich am stärksten in der Zeit der besten gesunden Lebensthätigkeit. Auch bei jungen Amphibien fand ich die Kalksäckchen der Wirbelsäule stets schwächer, aber bei sehr alten nicht verhältnifsmäfsig stärker ausgebildet als in vollkräftigen Mittelformen.

1. Ueber die Structur des Hirnsandes.

Dafs der Hirnsand kleinen Körnchen von oft unregelmässiger, unförmlicher Gestalt gleicht, ist längst angezeigt worden. Valentin¹⁾ hat 1837 beobachtet, dafs auch quadratische Säulen dazwischen waren. Ich habe unter Tausenden von Körnchen nie, weder früher noch neuerlich, prismatische gefunden. Es waren stets kleine Kugeln von verschiedener Gröfse und Regelmässigkeit, welche unter dem Mikroskop dunkel und an der Oberfläche grobkörnig, bei 300maliger Linearvergrößerung wie die Oberfläche eines Gehirns selbst, erschienen. Man ist beim ersten oberflächlichen Anblick geneigt, sie für Krystalldrusen zu halten. Es sind aber keine einfachen Drusen. Zerdrückt man ein Körnchen, so erkennt man deutlich, dafs die harte, spröde Kugel innen solid- und glasartig ist und keineswegs einem Bündel von Prismen gleicht, deren Köpfe etwa das Körnige der Oberfläche bedingen.

1) Verlauf und Enden der Nerven. *Nova Acta Acad. Leopold.* Bd. XVIII. I. S. 48.

Bringt man zu einem Körnchen im Uhrglase unter etwas Wasser eine geringe Menge Salzsäure, so wird das Körnchen in seinem Umfange zuerst durchsichtig, so daß runde helle Zellen sichtbar werden, welche in dem Maasse zunehmen als der dunkle Kern abnimmt. Nach kurzer Zeit ist anstatt der dunkeln körnigen Kugel eine durchsichtige, aus zahllosen, strahlig von einem Centrum ausgehenden Reihen halbkugeliger, dachziegelartig eng aneinandergereihter Zellen übrig. Während der Auflösung des dunkeln Theiles durch die Salzsäure, was von Aussen nach Innen fortschreitet, entwickelt sich etwas Luft als Bläschen, offenbar in einem andern, geringern Verhältniß als bei kohlensaurem Kalke.

Ich habe darauf eine andere Kugel in kaustischem Kali in einem Uhrglase kochen lassen, dabei fiel dieselbe nicht auseinander. Ich zerdrückte sie dann zwischen Glas und erhielt dieselbe glasige Structur mit den dachziegelartigen feinen Wellenlinien auf allen Bruchflächen. Diese Bruchstücke mit Salzsäure in Berührung gebracht, ließen erkennen, daß das kaustische Kali beim Kochen nicht einmal von der Oberfläche die organische Substanz ganz entfernt und nirgends auffallende Wirkung gethan hatte; was ein inniges Durchdrungenseyn der organischen Zellmembran mit dem Kalke anzuzeigen scheint.

Es ergiebt sich hieraus, daß

1) der Hirnsand nicht aus freien Kalktheilen besteht, vielmehr in jedem Körnchen einen sehr zusammengesetzten Zellencomplex bildet, welcher mit Kalk erfüllt ist;

2) daß die Erfüllung der einzelnen Zellen nicht durch zählbare mehrere oder einzelne Krystallprismen wie in vielen Pflanzenzellen bedingt ist;

3) daß der Hirnsand sich von den freien wohl ausgebildeten Krystallen an der Hirnsubstanz, welche ich 1833 und 1836 aufgefunden hatte ¹⁾, so wie von allen als frei und eingeschlossen bisher von Andern beobachteten Kry-

1) Den trommelschlägelartigen, an beiden Enden verdickten stabartigen, freien Krystallformen, welche ich 1833 in diesen Annalen S. 468 vom Gehirn der Fledermäuse anzeigte, ähnliche, hat 1846 Dr. Carl Schmidt in

stallen der Thier- und Menschen-Organismen wesentlich unterscheidet;

4) Dafs der Hirnsand kein einfaches Albuminat ist, denn sonst müßte nothwendig die Zellstructur verloren gehen, wenn der Kalk aufgelöst wird.

2. Ueber das Lichtbild des Hirnsandes.

Alle einfachen bekannten Krystalle der Thierkörper geben, da sie sämmtlich nicht Substanzen des regulären Krystallisationssystems angehören, bei farbiger Polarisation eine einfache bunte Farbe ihrer Substanz, kein zusammengesetztes Lichtbild, aber Zwillingskrystalle geben dergleichen, auch büschelartige Faserkrystalle.

Der Hirnsand der menschlichen Zirbeldrüse giebt im farbigen polarisirten Lichte ein noch prächtigeres zusammengesetztes Lichtbild als das von Biot entdeckte im Stärkemehl. Er giebt ein fast ebenso schönes als das von mir zuerst in den sternartigen Epidermalschuppen der Hippophae und Elaeagnus-Arten etc. beobachtete (Monatsber. d. Berl. Akad. 1848. S. 244), welches aber keineswegs allen sternartigen Epidermalschuppen gemeinsam ist, mithin von der sternartigen Structur allein nicht abhängt. Dieses Bild ist ein farbiges Kreuz von der Gröfse der ganzen Kugel von vorherrschend blau und gelber Farbe. Bei kleinern und hellern Körnchen ist das Bild lebhafter, und je runder sie sind, desto regelmässiger.

Bei den Fragmenten zerdrückter Körnchen zeigt sich kein Kreuz in den einzelnen, vielmehr sieht man bei dickern Stücken bunte Wellen nach dem Verlaufe der Zellordnung, wie es in der Achatsubstanz ähnlich erscheint. Sehr dünne Fragmente sind wie Glas durchsichtig ohne Farbe.

Dafs das angegebene schönfarbige blau und gelbe Kreuz keine prismatische Erscheinung, durch die Oberfläche bedingt, ist, ergab sich daraus, dafs es nach Absperrung alles

Dorpat als charakteristische Krystalle der Hippursäure, Fig. IV. 1. c. abgebildet. Ich habe sie aus Niederschlägen von kohlensaurem Kalk oft erhalten; auch körnige Kugeln.

seitlich auf das Object einfallenden Lichtes am schönsten wurde.

Dieses farbige Kreuz ist auch deshalb nicht allein und nicht hauptsächlich durch die strahlige, von einem gemeinsamen Centrum reihenweis ausgehende Zellordnung bestimmt, weil, wenn ich durch Salzsäure den Kalk ausgezogen hatte, das strahlige Zellnetz in völlig gleicher Form übrig blieb, und diese Structur erst deutlich wurde, das schöne Lichtbild aber verschwunden war. Wenn ich während der Einwirkung der Salzsäure das Körnchen mit polarisirtem Lichte fortbeobachtete, nahm das Lichtbild in dem Maasse an Grösse ab, als der Kalk von der Peripherie nach dem Centrum hin aufgelöst wurde. Es war nur halb so groß, wenn der Kalkkern bis zur Hälfte aufgelöst war. Weingeist und kaustisches Kali änderten das Lichtbild nicht.

Allgemeines Resultat.

1. Der Hirnsand in der Zirbeldrüse des Menschen ist keine einfache Kalkconcretion, auch keine Inkrustation einer einzelnen Kernzelle oder Ganglienkugel, sondern ein dachziegelartig, vielzelliges, sehr complicirtes Gebilde, in dessen Zellen eine spathige Kalkablagerung ist. Tausende solcher vielzelligen Körper verschiedener Größen sind in einer Zirbeldrüse, die größte etwa $\frac{1}{3}$ Linie groß, die meisten unsichtbar klein. Sie bilden massenweis nestartige Haufen.

2. Die Zellbildung scheint nur nach Maßgabe der Kalkablagerung zu wachsen und sich zu compliciren.

3. Durch farbig polarisirtes Licht erkennt man im Mikroskop, daß die Kalkablagerung, ungeachtet von Krystallflächen nirgends eine Spur erkannt wird, doch keine amorphe ist, da sich doppelte Lichtbrechung durch Farben zu erkennen giebt.

4. Hieraus scheint man folgern zu müssen, daß die Kalkerfüllung in den Zellen eine überaus feine und zugleich durchsichtige, daher gar nicht wahrnehmbar *fasrige* in der Art ist, wie beim Kalksinter oder Erbsensteinen, nur feiner.

5. Der Hirnsand giebt den ersten thierisch organischen

Theil, welcher sich dem Amylum und den Pflanzenschuppen der Elaeagnus-Arten anschliesst, indem jedes Körnchen bei polarisirtem Lichte ein grosses zweifarbiges Kreuz erkennen lässt. Blut-Lymph- und Eiterkörperchen geben keine Lichtbilder.

6. Für die Optik ergibt sich das interessante Resultat, dass die Erscheinung eines lebhaften Farbenkreuzes bei farbig polarisirtem Lichte sich *in viererlei sehr verschiedenen organischen Verhältnissen ganz gleichartig zeigt*:

a. mitbedingt durch concentrische Faltung eines einfachen häutigen Schlauches beim Amylum, ähnlich einem spiralförmig zusammengelegten Haar;

b. mitbedingt durch, von einem Centrum flach strahlenartig ausgehende, einfache Zellbildung, wie bei den sternartigen Haaren und besonders den sternartigen Pflanzenschuppen, ohne alle concentrische Bildung;

c. mitbedingt durch eine halbkugelartig um eine Oeffnung erhabene einfache Haut, wie bei den Poren der Fichtenholzzellen, ohne concentrische Faltung (?) und ohne Strahlen;

d. mitbedingt durch eine strahlig kugelige Anordnung von nach Art des Erbsensteins krystallinisch durchsichtiger Kalkablagerung in Zellen wie beim Hirnsand.

In all' diesen Fällen habe ich die organische Structur zwar als mitbedingt, aber nie als alleinbedingend erkannt und nachweisen können, da ich das Lichtbild, *ohne Veränderung der organischen Structur*, durch Entfernen von Amylum und Kalk beseitigen konnte.

XI. Ueber die Darstellung von Aerostaten aus Collodion; von C. A. Grüel, Mechaniker in Berlin.

Das neuerdings in der chirurgischen Praxis zur Anwendung gekommene Präparat, welches den Namen *Collodion* erhielt, ist eine Auflösung der in Xyloïdin verwandelten Holzfaser der Baumwolle in Schwefeläther.

Die Prüfung seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften ergibt unter Anderem, dafs wenn es in einer sehr klaren Solution gleichmäfsig über eine beliebige Glasfläche verbreitet wird, nach gänzlicher Verflüchtigung des Lösungsmittels eine vollkommen durchsichtige, glasartige Haut zurückbleibt, welche nicht allein die Verbrennungs-Erscheinung der Schiefsbaumwolle, sondern auch die ausgezeichnetsten elektrischen Eigenschaften zeigt, und identisch ist mit dem zuerst von Schönbein dargestellten elektrischen durchsichtigen Papier.

Aus diesem Grunde dürfte die Neuheit der transatlantischen Entdeckung des Collodions diesseits von Denjenigen, welche die Producte der Einwirkung höchst concentrirter Salpetersäure auf organische Stoffe längst mit vielem Glück untersucht haben, wohl einigen Widerspruch finden. Ich bemerke noch, dafs die Darstellung der durchsichtigen Gattung des elektrischen Papiers mir früher auf einem anderen, zum Theil mechanischen Wege gelang, wobei zwar nicht der Grad der Durchsichtigkeit, wohl aber die ebene Beschaffenheit der Fläche sehr vollkommen erreicht wurde.

Die Leichtigkeit einer solchen silberglänzenden, beliebig (sogar bis zum Hervorrufen der prächtigsten Interferenzfarben) dünnen, dabei dauerhaften und in sehr verschiedenen Formen zu gewinnenden Collodionhaut veranlafste mich, die Anfertigung der oben bezeichneten Luftbälle zu versuchen, welche zu manchen interessanten Experimenten mit Gasarten vorzugsweise brauchbar erscheinen

Es ist begreiflich, dafs ein solcher Aerostat, von der Gröfse einer Birne, dessen Hülle dann nur 0,25 Gran wiegt, noch Steigkraft besitzt, wenn er auch nur halb oder etwa halb mit Knallgas gefüllt wird.

In der Voraussetzung, die Mittheilung meiner Fabrikationsweise werde manchem Physiker das Vergnügen und Gelingen des kleinen Kunststücks sichern, führe ich an, dafs man jedes klare Glasgefäfs mit nicht zu enger Oeffnung dazu benutzen kann. Ich nehme am liebsten einen Glaskolben mit kurzem Halse. Die Collodionlösung wird hineingegossen, mit allen Stellen der inneren Wandung in Berührung gebracht und während einer drehenden Bewegung des Kolbens ausgegossen, der Rand des Kolbens dann aber *nicht* abgewischt. Ein Luftstrom aus einem Blasebalg mittelst einer Spitze in den Kolben geleitet, verflüchtigt in kurzer Zeit den Aether und hinterläfst eine Haut, welche sich gewöhnlich nahe der Mündung vom Glase ablöst, während sie am äufsersten Ende der Mündung noch festhaftet.

In diesem Stadium besitzt die Haut noch einige Feuchtigkeit und eine enorme Elasticität, die es später möglich machen, die reguläre Form des Ballons zu gewinnen. Man löset nämlich mit einem Messer die Haut von der Mündung ab und mufs dann versuchen, den Ballon aus dem Kolben herauszubekommen, welche Operation einige Subtilität erfordert. Mit dem Finger und einem oben wohl abgerundeten Glasstäbchen läfst sich die Haut, ohne übermäfsig zu zerren, innerhalb des Kolbens von der in ihr befindlichen Luft befreien, von Stelle zu Stelle ablösen und nach und nach hervorziehen. Letzteres gelingt nie ohne bedeutende Adhäsion der Haut an den Wandungen, daher man stets die adhäreirenden Punkte wieder aufs Neue abzulösen und so endlich den Ballon unversehrt herauszubringen suchen mufs. Hierauf mufs derselbe ohne Verzug aufgeblasen und so lange mit zugehaltener Mündung durch die Luft geschwenkt werden, bis die Oberfläche gänzlich trocken ist und die Eigenschaft verloren hat, ein knarrendes Geräusch zu geben, wenn man mit dem Finger über

dieselbe wegstreicht. — In diesem Zustand ist der Ballon von einem wirklichen Glaskolben, wenn man den gewölbten Theil allein betrachtet, nicht zu unterscheiden; man sieht natürlich auch die matte Spiegelung der äusseren convexen und inneren concaven Fläche, wie beim Glase oder einer Seifenblase, vorausgesetzt, man habe ein schönes Collodion angewandt. — Es ist nicht gleichgültig, wie consistent dasselbe und wie groß der zu belegende Raum sey. Dünne Auflösungen desselben geben zartere Häute, und größere Räume begünstigen die Verdampfung, so, daß das darin befindliche Collodion bald dickflüssiger wird und oftmals, wenn man nur mit beschränkten Quantitäten operiren will, nicht hinreicht, sämtliche Stellen der Innenfläche zu bespülen. — Das Eintrocknen der Haut in nicht ausgespanntem Zustande würde nie eine glatte regelmäßige Fläche und Gestalt und wegen der großen Zusammensziehung derselben kaum die Hälfte der Größe der angewandten Form geben. Man hüte sich übrigens vor der Entzündlichkeit und berauschenden Eigenschaft der Aetherdämpfe, zumal man die Größe der Kugelfläche, von welcher die Abdunstung geschieht, sich zu vergegenwärtigen leicht unterlassen möchte.

XII. *Ueber die specifische Wärme des Broms; von Th. Andrews.*

Da das Brom bei gewöhnlicher Temperatur das einzige flüssige Glied der Körperklasse ist, zu welcher es gehört, so schien es wichtig, seine specifische Wärme in Bezug auf das Dulong-Petit'sche Gesetz zu ermitteln. Die Niedrigkeit seines Siedpunktes und die Schwäche seiner specifischen Wärme machen die Bestimmung der letzteren schwierig. Die angewandte Methode war folgende. Mittelst eines Wasserbades, welches eine sehr beständige Temperatur lieferte, wurde das in einem Glasfläschchen enthaltene Brom bis auf

etwa 10°C. (18°F.) unter seinem Siedpunkt erhitzt, und dann schnell in ein Glasrohr gebracht, welches zuvor in ein mit Wasser gefülltes Kupfergefäß untergetaucht war, und nun die Zunahme der Temperatur des Wassers sorgfältig beobachtet. Die Einzelheiten des Versuchs waren die gewöhnlichen. Das angewandte Brom war sorgfältig gereinigt, und seine Reinheit geprüft durch Ermittlung seines Atomgewichts aus dem Silbersalz. Es siedete, unter 29,9 Zoll Druck, bei 58°C. ($137^{\circ}, 5\text{F.}$). Bei den Versuchen war die Temperatur der Luft etwa 11°C. (52°F.), und das Brom ward etwa bis 45°C. (113°F.) erhitzt. Es bedeutet Br das Gewicht des Broms, T den Wärmegewinn des Wassers, T' den Wärmeverlust des Broms; W die spezifische Wärme.

	I.	II.	III.	IV.	V.
Br	25,08 Grm.	26,13	24,98	24,69	24,48
T	$1^{\circ},208\text{C.}$	$1^{\circ},315$	$1^{\circ},263$	$1^{\circ},213$	$1^{\circ},184$
T'	32°	32°	$32^{\circ},7$	$31^{\circ},9$	$32^{\circ},4$
W	0,1053	0,1097	0,1083	0,1078	0,1044

Mittlere spezifische Wärme = 0,1071.

Aus diesen Resultaten schließt Hr. A., übereinstimmend mit den Ansichten von Berzelius, daß das dem Brom und den übrigen Elementen derselben Klasse in England beigelegte Atomgewicht halbirt werden müsse, in welchem Fall, wenn das Silber zu 1350 angenommen wird, das Brom, nach des Verfassers Versuchen, $\frac{999,4}{2}$ oder nahe $\frac{1000}{2}$ seyn und $500 \times 0,1071 = 53,55$ die Atomenwärme des Broms vorstellen würde. Nach Herrn Regnault's Versuchen würde indess die Atomenwärme der einfachen Körper zwischen den Grenzen 38 und 40 schwanken, und das Brom würde also eine Ausnahme von dem Dulong-Petit'schen Gesetze machen, da seine spezifische Wärme um ein Viertel höher ist, als es die Theorie erfordert. Diesen Widerspruch schreibt Hr. A. dem Umstand zu, daß die spezifische Wärme nothwendig für den flüssigen Zustand bestimmt ward; er meint, das Brom würde mit dem Dulong-Petit'schen Gesetz übereinstimmen, seine spezifische Wärme etwa 0,08 betragen, wenn sie bei der starren Substanz ermittelt werden könnte (*Quarterly Journ. of the chemical Soc.* 1848 No. 1. p. 18.)